



12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

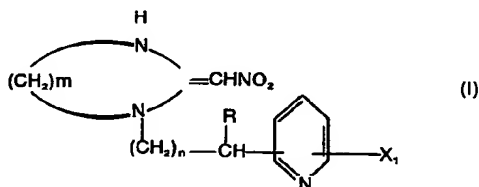
21 Anmeldenummer: 85104254,9

22 Anmeldetag: 09.04.85

51 Int. Cl.4: C 07 D 401/06, C 07 D 213/61,  
C 07 D 213/38, C 07 D 213/70,  
A 01 N 43/50, A 01 N 43/54,  
A 01 N 43/4830 Priorität: 13.04.84 JP 72966/84  
29.06.84 JP 132943/8434 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.12.85  
Patentblatt 85/5036 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL  
SE71 Anmelder: NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.,  
No.4, 2-chome, Nihonbashi Honcho Chuo-ku,  
Tokyo 103 (JP)72 Erfinder: Shiokawa, Kozo, 210-6, Shukugawara Tama-ku,  
Kawasaki-shi Kanagawa-ken (JP)  
Erfinder: Tsuboi, Shinichi, 3-26-1, Hirayama, Hino-shi  
Tokyo (JP)  
Erfinder: Kagabu, Shinzo, 432-131-105, Terada-machi,  
Hachioji-shi Tokyo (JP)  
Erfinder: Moriya, Koichi, 39-15, Namiki-cho, Hachioji-shi  
Tokyo (JP)74 Vertreter: Ernst, Hilmar, Dr. et al, Bayer AG  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung,  
D-5090 Leverkusen, Bayerwerk (DE)

54 Nitromethylen-Derivate, Zwischenprodukte für diese, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Insektizide.

57 Es werden neue Nitromethylen-Derivate der Formel



bereitgestellt, in der

R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet,

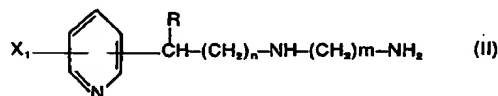
X ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe, eine niedere Alkylsulfinyl-Gruppe, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedere Alkenyl-Gruppe, eine niedere Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aryl-Gruppe bezeichnet,

l für 1, 2, 3 oder 4 steht,

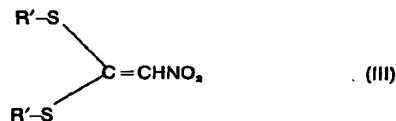
m für 2, 3 oder 4 steht und

n für 0, 1, 2 oder 3 steht.

Die Verbindungen der Formel (I) können durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



mit Verbindungen der Formel



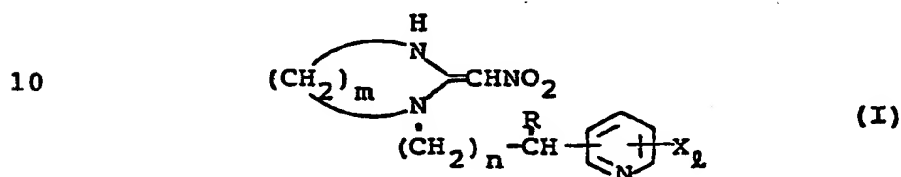
wobei R' die im Anmeldungstext angegebene Bedeutung besitzt, hergestellt werden und besitzen sehr stark ausgeprägte Insektizide Eigenschaften.

EP 0 163 855 A1

Nitromethylen-Derivate, Zwischenprodukte für diese,  
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Insektizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Nitromethylen-Derivate, Zwischenprodukte für diese, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Insektizide, die diese neuen Nitromethylen-Derivate als Wirkstoffe enthalten.

- 5 Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung neue Nitromethylen-Derivate der nachstehenden allgemeinen Formel (I)



in der

- 15 R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet,  
 X ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe, eine niedere Alkylsulfinyl-Gruppe, eine  
 20 niedere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedere Alkenyl-Gruppe, eine niedere Alkynyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann,

eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aralkyl-Gruppe bezeichnet,

$\ell$  für 1, 2, 3 oder 4 steht,

5  $m$  für 2, 3 oder 4 steht und

$n$  für 0, 1, 2 oder 3 steht.

Es ist festzustellen, daß in den Fällen  $\ell > 1$ , die Substituenten X gleich oder voneinander verschieden sein kö

10

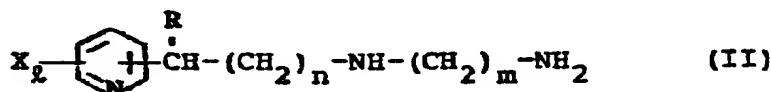
Die Nitromethylen-Derivate der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können mittels des folgenden Verfahrens 1) hergestellt werden, auf das sich die vorliegende Erfindung ebenfalls erstreckt.

15

Verfahren 1:

Ein Verfahren zur Herstellung der Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel (I) umfaßt die Reaktion einer Verbindung der allgemeinen Formel

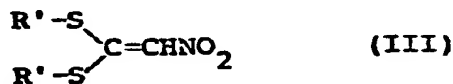
20



25

in der R, X,  $\ell$ ,  $m$  und  $n$  die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

30



35

in der jedes R' eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe bezeichnet oder die beiden R'-Gruppen zusammen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und mit den ihnen benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können.

Nit 178

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Insektizid, die die Nitromethyl n-Derivate der allgemeinen Formel (I) als Wirkstoffe enthalten.

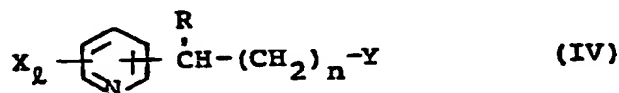
5 Bei der Herstellung der neuen Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die Zwischenprodukte sind, neue Verbindungen

10 und die vorliegende Erfindung betrifft auch diese Verbindungen (Zwischenprodukte).

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können mittels des folgenden Verfahrens ii) hergestellt werden, auf das sich die vorliegende Erfindung ebenfalls erstreckt.

Verfahren ii:

Ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) umfaßt die Reaktion einer Verbindung der allgemeinen Formel



25 in der R, X,  $\ell$  und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben und Y ein Halogen-Atom oder die Gruppe  $-\text{OSO}_2\text{R}''$  bezeichnet, in der R'' für eine niedere Alkyl- oder eine Aryl-Gruppe steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



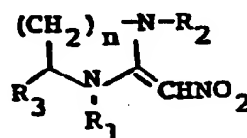
in der m die im Vorstehenden angegebene Bedeutung hat.

Verbindungen der allgemein n Formel (IV) sind entweder bekannt oder können mittels bekannter Herstellungsverfahren hergestellt werden.

5

Aus der DE-OS 25 14 402 ist bekannt, daß 2-Nitromethylen-imidazolin-Derivate und 2-Nitromethylen-hexahydropyrimidin-Derivate der nachstehenden allgemeinen Formel

10



15

insektizide Aktivität zeigen. Die vorstehende allgemeine Formel umfaßt Fälle mit  $n = 2$ ,  $\text{R}_1 = \text{Phenyl}-(\text{C}_1-\text{C}_2)$ -alkyl-Gruppe und  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Wasserstoff}$ , und die Beschreibung der DE-OS 25 14 402 beschreibt eine Verbindung der nachstehenden Formel:

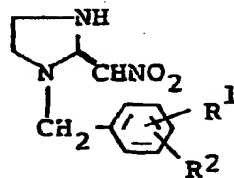
20



25

Die DE-OS 27 32 660 erwähnt, daß 1-substituierte Benzyl-2-nitromethylen-imidazolidin-Derivate der nachstehenden allgemeinen Formel

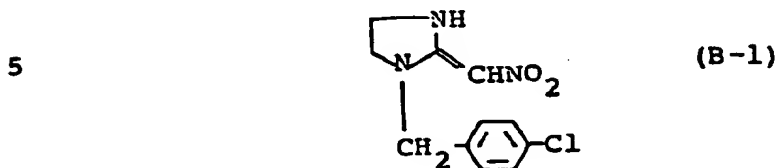
30



35

insektizide Wirkung besitzen. Die letztgenannte

Deutschen Offenlegungsschrift beschreibt eine Verbindung der nachstehenden Formel:



10 Es wurde gefunden, daß die Verbindungen gemäß der vor-  
liegenden Erfindung bei niedrigerer Dosierung eine her-  
vorragende Bekämpfungswirkung im Vergleich zu den in  
den oben zitierten Deutschen Offenlegungsschriften be-  
schriebenen Verbindungen (A-1) und (B-1), die den Ver-  
bindungen gemäß der vorliegenden Erfindung am ähnlich-  
15 sten sind, besitzen und daß die Verbindungen gemäß der  
vorliegenden Erfindung eine ausgeprägte Bekämpfungswir-  
kung gegenüber schädlichen Insekten besitzen, die gegen  
Insektizide des Organophosphat-Typs und Carbamat-Typs  
aufgrund langandauernder Anwendung letzterer Resistenz  
20 entwickelt haben, insbesondere gegenüber saugenden In-  
sekten, wie sie typisch verkörpert werden durch Insek-  
ten der Ordnung Hemiptera wie Aphiden, Laternenträger  
und Zikaden.

25 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, neue Nitro-  
methylen-Derivate der allgemeinen Formel (I), Zwischen-  
produkte für diese, Verfahren zu ihrer Herstellung und  
ihre Verwendung als Insektizide verfügbar zu machen.

30 Die aktiven Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfin-  
dung zeigen eine Bekämpfungswirkung gegen schäd-  
liche Insekten, ohne daß Phytotoxizität  
gegenüber Kulturpflanzen auftritt. Des weiteren können  
die Verbindungen der vorliegenden Erfindung zur Bekämp-  
35 fung und Ausrottung einer breiten Palette von Schädlin-

gen eingesetzt werden, darunter saugenden Insekten, beißenden Insekten und and ren Pflanzenparasiten, Schädlingen von Lagergetreide und gesundheitsgefährdenden Schädlingen.

- 5 Beispiele für diese Schädlinge sind nachstehend aufgeführt:

Insekten der Ordnung Coleoptera

- 10 Callosobruchus chinensis,  
Sitophilus zeamais,  
Tribolium castaneum,  
Epilachna vigintioctomaculata,  
Agriotes fuscicollis,  
Anomala rufocuprea,  
15 Leptinotarsa decemlineata,  
Diabrotica spp.,  
Monochamus alternatus,  
Lissorhoptus oryzophilus und  
Lyctus brunneus.

20

Insekten der Ordnung Lepidoptera

- Lymantria dispar,  
Malacosoma neustria,  
Pieris rapae,  
25 Spodoptera litura,  
Mamestra brassicae,  
Chilo suppressalis,  
Pyrausta nubilalis,  
Ephestia cautella,  
30 Adoxophyes orana,  
Carpocapsa pomonella,  
Agrotis fucosa,  
Galleria mellonella  
Plutella maculipennis und  
35 Phyllocnistis citrella.

Insekten der Ordnung Hemiptera

- 5      Nephrotettix cincticeps,  
         Nilaparvata lugens,  
         Pseudococcus comstocki,  
         Unaspis yanonensis,  
         Myzus persicae,  
         Aphis pomi,  
         Aphis gossypii,  
10      Rhopalosiphum pseudobrassicas,  
         Stephanitis nashi,  
         Nazara spp.,  
         Cimex lectularius,  
         Trialeurodes vaporariorum und  
         Psylla spp..

15

Insekten der Ordnung Orthoptera

- Blatella germanica,  
         Periplaneta americana,  
         Gryllotalpa africana und  
20      Locusta migratoria migratorioides.

Insekten der Ordnung Isoptera

- Deucotermes speratus und  
         Coptotermes formosanus.

25

Insekten der Ordnung Diptera

- Musca domestica,  
         Aedes aegypti,  
         Hylemia platura,  
30      Culex pipiens,  
         Anopheles sinensis und  
         Culex tritaeniorhynchus.



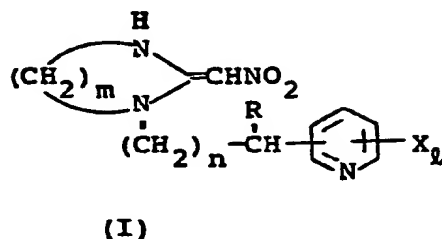
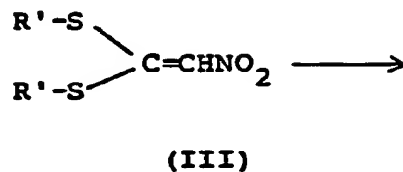
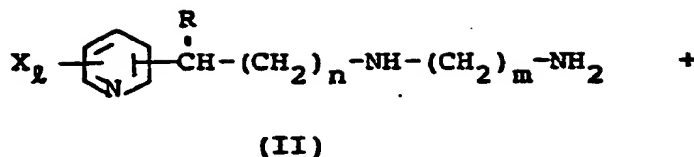
Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung wirksam gegen verschiedene schädliche Tierparasiten (Endo- und Ektoparasiten) wie Insekten und Würmer. Beispiele für  
5 solche Tierparasiten sind nachstehend angegeben.

Insekten

Gastrophilus spp.,  
Stomoxys spp.,  
10 Trichodectes spp.  
Rhodnius spp. und  
Ctenocephalidex canis

Substanzen, die eine pestizide Aktivität gegenüber all  
15 diesen Schädlingen aufweisen, werden in der vorliegenden Anmeldung gelegentlich einfach als "Insektizide" bezeichnet.

Die Nitromethylen-Derivate der allgemeinen Formel (I)  
20 gemäß der vorliegenden Erfindung können in einfacher Weise hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe des folgenden Verfahrens i).

Verfahren i)

20 (In den Formeln haben R, X, l, m, n und R' die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen).

In dem vorstehenden Reaktionsschema bezeichnet R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und n- (iso-, sec- oder tert-) -Butyl.

30 X bezeichnet ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkylsulfinyl-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe mit

vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkenyl-Gruppe mit vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, eine niedere Alkynyl-Gruppe mit vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Aryl-Gruppe mit vorzugsweise 6 bis 12 Ring-Kohlenstoff-Atomen, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aralkyl-Gruppe. Spezielle Beispiele für das Halogen-Atom können Fluor, Chlor, Brom und Iod umfassen. Spezielle Beispiele für die niedere Alkyl-Gruppe sind die gleichen, wie sie oben beispielhaft angegeben sind. Spezielle Beispiele für die niedere Alkoxy-Gruppe, die niedere Alkylthio-Gruppe, die niedere Alkylsulfanyl-Gruppe und die niedere Alkylsulfonyl-Gruppe können in entsprechender Weise solche sein, die die gleichen niederen Alkyl-Gruppen enthalten, wie sie oben beispielhaft angegeben sind. Spezielle Beispiele für die niedere Alkenyl-Gruppe können Vinyl, Allyl, 1-Propenyl oder 1-(2- oder 3-)Butenyl umfassen. Spezielle Beispiele für die niedere Alkynyl-Gruppe können Ethinyl, 1-Propinyl oder Propargyl umfassen. Zu speziellen Beispielen für die Aryl-Gruppe können Phenyl und  $\alpha$ -(oder  $\beta$ -)Naphthyl zählen. Spezielle Beispiele für die Aryloxy-Gruppe und die Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein können, können solche sein, die die gleichen Aryl-Gruppen enthalten, wie sie oben beispielhaft angegeben sind und gegebenenfalls durch ein oder zwei der oben beispielhaft angegebenen Halogen-Atome substituiert sein können. Spezielle Beispiele für die Aralkyl-Gruppe können Benzyl, Phenethyl oder  $\alpha$ -Naphthylmethyl umfassen.

*l* bezeichnet 1, 2, 3 oder 4.

*m* bezeichnet 2, 3 oder 4.

*n* bezeichnet 0, 1, 2 oder 3.

*R'* bezeichnet eine niedrigere Alkyl-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen oder eine Benzyl-Gruppe, oder die beiden Gruppen *R'* zusammen bezeichnen eine niedrigere Alkylen-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen. Spezielle Beispiele für diese niedrigere Alkyl-Gruppe sind die gleichen, wie sie oben beispielhaft für *R* genannt sind. Die beiden Gruppen *R'* zusammen bezeichnen eine niedrigere Alkylen-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen und können zusammen mit den ihnen benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden. Eine Ethylen-Gruppe kann als Beispiel für eine solche Alkylen-Gruppe genannt werden.

In dem durch das Reaktionsschema dargestellten Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) der vorliegenden Erfindung zählen die folgenden Verbindungen zu speziellen Beispielen für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (II):

- II-1. N-(5-Methyl-2-pyridylmethyl)ethyldiamin,
- II-2. N-(5-Methyl-2-pyridylmethyl)trimethylen-  
damin,
- II-3. N-(6-Methyl-2-pyridylmethyl)ethyldiamin,
- II-4. N-(6-Methyl-2-pyridylmethyl)trimethylen-  
damin,
- II-5. N-(4-Methyl-2-pyridylmethyl)ethyldiamin,
- II-6. N-(4-Methyl-2-pyridylmethyl)trimethylen-  
damin,
- II-7. N-(5-Ethyl-2-pyridylmethyl)ethyldiamin,
- II-8. N-(5-Butyl-2-pyridylmethyl)ethyldiamin,

- II-9. N-(4,6-Dimethyl-2-pyridylmethyl)ethyl n-diamin,
- II-10. N-(3-Chloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-11. N-(5-Chloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- 5 II-12. N-(5-Chloro-2-pyridylmethyl)trimethylen-diamin,
- II-13. N-(3,5-Dichloro-2-pyridylmethyl)ethylen-diamin,
- II-14. N-(5-Fluoro-2-pyridylmethyl)trimethylen-diamin,
- 10 II-15. N-(6-Bromo-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-16. N-/\_2-(5-Ethyl-2-pyridyl)ethyl\_7trimethylen-diamin,
- II-17. N-(6-Chloro-4-methyl-2-pyridylmethyl)ethylen-diamin,
- 15 II-18. N-(5-Methyl-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-19. N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-20. N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)trimethylen-diamin,
- 20 II-21. N-(2-Phenyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-22. N-(2-Phenyl-5-pyridylmethyl)trimethylen-diamin,
- II-23. N-(2-Benzyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-24. N-(2-Chloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- 25 II-25. N-(2-Chloro-3-pyridylmethyl)trimethylen-diamin,
- II-26. N-(5-Chloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-27. N-(5-Chloro-3-pyridylmethyl)trimethylen-diamin,
- 30 II-28. N-(5-Bromo-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-29. N-(5-Bromo-3-pyridylmethyl)trimethylen-diamin,
- II-30. N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-31. N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin,

- II-32. N-(5-Fluoro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin,  
II-33. N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl) ethylendiamin,  
5 II-34. N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,  
II-35. N-/\_1-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethyl\_7ethylen-  
diamin,  
II-36. N-/\_2-Methyl-1-(2-fluoro-5-pyridyl)propyl\_7-  
10 ethylendiamin,  
II-37. N-/\_2-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethyl\_7ethylen-  
diamin,  
II-38. N-/\_3-(2-Bromo-5-pyridyl)propyl\_7trimethylen-  
diamin,  
II-39. N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl) tetramethylen-  
diamin,  
15 II-40. N-/\_4-(2-Bromo-5-pyridyl)butyl\_7trimethylen-  
diamin,  
II-41. N-(2-Chloro-6-methyl-3-pyridylmethyl) ethylen-  
diamin,  
II-42. N-(2,4-Dichloro-5-pyridylmethyl) trimethylen-  
20 diamin,  
II-43. N-(2,6-Dichloro-3-pyridylmethyl) ethylen-  
diamin,  
II-44. N-(2,4-Dibromo-5-pyridylmethyl) ethylen-  
diamin,  
25 II-45. N-(2,4-Difluoro-5-pyridylmethyl) ethylen-  
diamin,  
II-46. N-(2,4,5,6-Tetrafluoro-3-pyridylmethyl)-  
ethylendiamin,  
II-47. N-(2,4,5,6-Tetrachloro-3-pyridylmethyl)-  
30 ethylendiamin,  
II-48. N-(2-Methoxy-3-pyridylmethyl) trimethylen-  
diamin,  
II-49. N-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl) ethylendiamin,

- II-50. N-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,
- II-51. N-(2-Ethoxy-5-pyridylmethyl)ethyldiamin,
- II-52. N-(2-Ethoxy-5-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,
- 5 II-53. N-(2-Isopropoxy-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-54. N-(2-Phenoxy-5-pyridylmethyl)ethyldiamin,
- II-55. N-(2-Phenoxy-5-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,
- 10 II-56. N-[2-(2,4-Dichlorophenoxy)-5-pyridyl-  
methyl]ethyldiamin,
- II-57. N-(2-Methylthio-3-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- 15 II-58. N-(2-Methylthio-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-59. N-(2-Methylthio-5-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,
- II-60. N-(4-Methyl-2-methylthio-5-pyridylmethyl)-  
ethyldiamin,
- 20 II-61. N-(2-Phenylthio-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-62. N-[2-(4-Chlorophenylthio)-5-pyridyl-  
methyl]ethyldiamin,
- 25 II-63. N-(2-Ethylthio-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-64. N-(2-Methylsulfinyl-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-65. N-(2-Methylsulfonyl-5-pyridylmethyl)tri-  
methyldiamin,
- 30 II-66. N-(4-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)tri-  
methyldiamin,
- II-67. N-(6-Chloro-2-methyl-3-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,

- II-68. N-(2-Chloro-4-methyl-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-69. N-(2-Allyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-70. N-(2-Propargyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- 5 II-71. N-(2,3-Dichloro-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-72. N- $\sqrt{2}$ -(1-Propenyl)-5-pyridylmethyl<sub>7</sub>ethylen-  
diamin,
- II-73. N-(2-Chloro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- 10 II-74. N-(2-Chloro-4-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,
- II-75. N-(2-Fluoro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-76. N-(2-Fluoro-4-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,
- 15 II-77. N-(2,6-Dichloro-4-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-78. N-(2,6-Difluoro-4-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,
- II-79. N-(2-Methyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- 20 II-80. N-(2-Methyl-4-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,
- II-81. N- $\sqrt{1}$ -(2-Chloro-4-pyridyl)ethyl<sub>7</sub>ethylen-  
diamin,
- II-82. N-(2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethyl)ethylen-  
25 diamin,
- II-83. N-(2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethyl)tri-  
methylen-diamin,
- II-84. N-(2,6-Dimethyl-4-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- 30 II-85. N-(2-Bromo-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-86. N-(2,6-Dibromo-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,
- II-87. N-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-pyridylmethyl)-  
ethylendiamin,

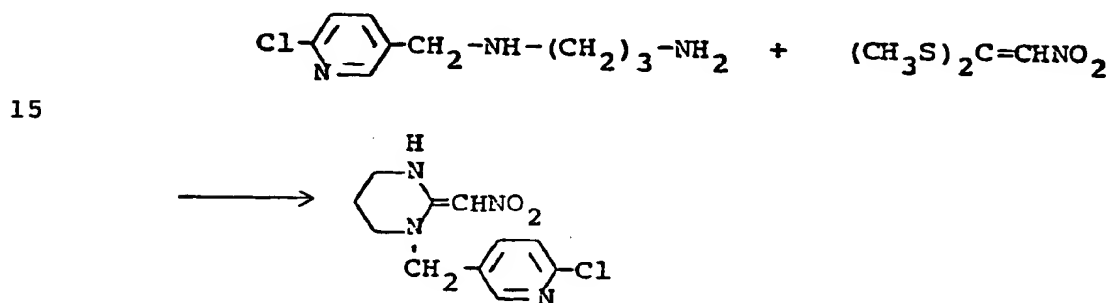


- II-88. N-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-pyridylmethyl)tri-  
methylen-diamin,
- II-89. N-(2,6-Dichloro-4-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,
- 5 II-90. N-(3-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-91. N-(3-Bromo-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-92. N-(2-Chloro-3-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- 10 II-93. N-(2,3,4-Trichloro-5-pyridylmethyl)ethylen-  
diamin,
- II-94. N-(3-Chloro-2-methylthio-5-pyridylmethyl)-  
ethylen-diamin,
- 15 II-95. N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylen-diamin,
- II-96. N- $\int$ <sup>-</sup><sub>2</sub>-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl<sub>7</sub>ethylen-  
diamin,
- II-97. N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)trimethylen-  
diamin,
- 20 II-98. N- $\int$ <sup>-</sup><sub>2</sub>-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl<sub>7</sub>trimethylen-  
diamin,
- II-99. N- $\int$ <sup>-</sup><sub>1</sub>-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl<sub>7</sub>trimethylen-  
diamin,
- II-100. N- $\int$ <sup>-</sup><sub>3</sub>-(2-Chloro-5-pyridyl)propyl<sub>7</sub>tri-  
methylen-diamin,
- 25 II-101. N- $\int$ <sup>-</sup><sub>1</sub>-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl<sub>7</sub>ethylen-  
diamin,
- II-102. N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)tetramethylen-  
diamin,
- 30 II-103. N- $\int$ <sup>-</sup><sub>4</sub>-(2-Chloro-5-pyridyl)butyl<sub>7</sub>trimethylen-  
diamin,
- II-104. N- $\int$ <sup>-</sup><sub>1</sub>-(2-Chloro-5-pyridyl)propyl<sub>7</sub>tri-  
methylen-diamin und
- II-105. N- $\int$ <sup>-</sup><sub>2</sub>-Methyl-1-(2-chloro-5-pyridyl)propyl<sub>7</sub>-  
ethylen-diamin.
- 35

Spezielle Beispiele für die Verbindung der allgemeinen Formel (III), die in gleicher Weise ein Ausgangsstoff ist, umfassen

- 5      1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen,  
       1-Nitro-2,2-bis(ethylthio)ethylen,  
       1-Nitro-2,2-bis(benzylthio)ethylen und  
       2-Nitromethylen-1,3-dithiolan.

10      Das vorgenannte Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen beschrieben:



25      Zweckmäßigerweise kann das vorstehende Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung in einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Zu diesem Zweck können sämtliche inerten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel verwendet werden.

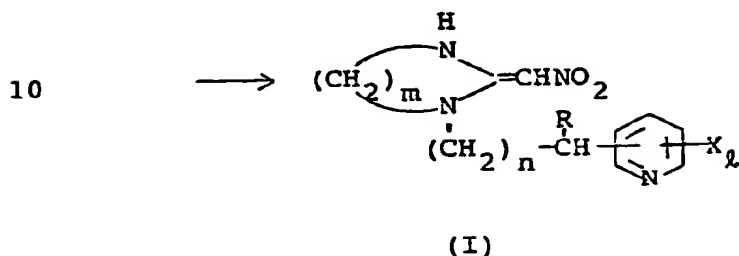
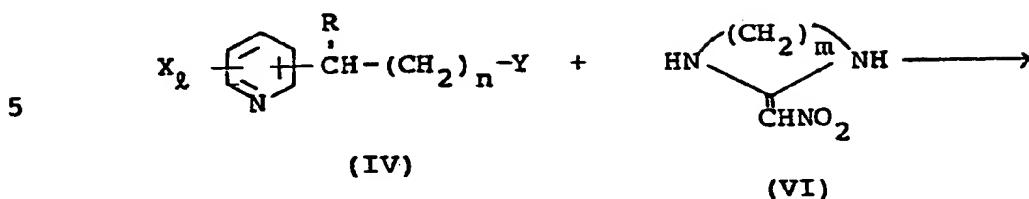
30      Beispiele für solche Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel umfassen Wasser; aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können), wie Hexan, Cyclohexan, Petrol-ether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid,

Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Methylethylether, Di-isopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester wie Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan sowie Basen wie Pyridin.

Das obige Verfahren kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden. Im allgemeinen kann es bei einer Temperatur zwischen etwa  $-20^{\circ}\text{C}$  und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen etwa  $0^{\circ}\text{C}$  und etwa  $100^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt werden. Zweckmäßigerweise wird die Reaktion unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es ebenfalls möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können auch mit Hilfe eines im Folgenden schematisch dargestellten Alternativverfahrens hergestellt werden.

Alternativ-Verfahren 1



15

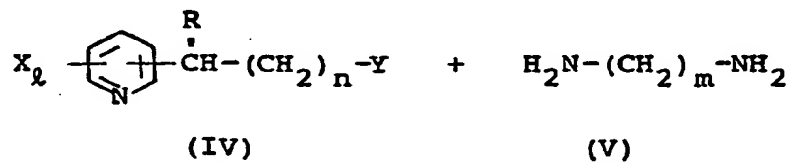
(In den vorstehenden Formeln haben R, X,  $\ell$ , m, n und y die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen.)

20

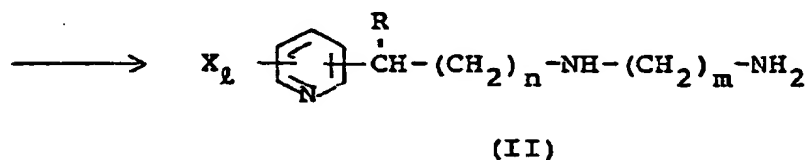
Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) gemäß der vorliegenden Erfindung können beispielsweise mit Hilfe des folgenden Verfahrens ii) hergestellt werden.

Verfahren ii)

25



30



(In den Formeln haben R, X, l, m, n und Y die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen).

5 In dem vorstehenden Reaktionsschema können R, X, l, m und n die gleichen Bedeutungen haben, wie sie oben für das Verfahren i) angegeben sind. Y bezeichnet ein Halogen-Atom wie Fluor, Chlor, Brom und Iod oder die Gruppe -OSO<sub>2</sub>R<sup>n</sup>, in der R<sup>n</sup> für das gleiche Niederalkyl, wie es oben beispielhaft für das Verfahren angegeben ist, oder  
10 für eine Aryl-Gruppe wie Phenyl und p-Tolyl steht.

In dem durch das Reaktionsschema dargestellten Verfahren zur Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (II) gemäß der vorliegenden Erfindung zählen zu  
15 speziellen Beispielen für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (IV)

- IV- 1. 5-Methyl-2-pyridylmethylchlorid,
- IV- 2. 6-Methyl-2-pyridylmethylchlorid,
- IV- 3. 4-Methyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 20 IV- 4. 5-Ethyl-2-pyridylmethylchlorid,
- IV- 5. 5-Butyl-2-pyridylmethylchlorid,
- IV- 6. 4,6-Dimethyl-2-pyridylmethylchlorid,
- IV- 7. 3-Chloro-2-pyridylmethylchlorid,
- IV- 8. 5-Chloro-2-pyridylmethylchlorid,
- 25 IV- 9. 3,5-Dichloro-2-pyridylmethylchlorid,
- IV-10. 5-Fluoro-2-pyridylmethylchlorid,
- IV-11. 6-Bromo-2-pyridylmethylchlorid,
- IV-12. 2-(5-Ethyl-2-pyridyl)ethylchlorid,
- IV-13. 6-Chloro-4-methyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 30 IV-14. 5-Methyl-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-15. 2-Methyl-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-16. 2-Phenyl-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-17. 2-Benzyl-5-pyridylmethylchlorid,

- IV-18. 2-Chloro-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-19. 5-Chloro-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-20. 5-Bromo-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-21. 2-Bromo-5-pyridylmethylchlorid,
- 5 IV-22. 5-Fluoro-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-23. 2-Fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-24. 1-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethylchlorid,
- IV-25. 2-Methyl-1-(2-fluoro-5-pyridyl)propylchlorid,
- IV-26. 2-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethylchlorid,
- 10 IV-27. 3-(2-Bromo-5-pyridyl)propylchlorid,
- IV-28. 2-Bromo-4-pyridylmethylchlorid,
- IV-29. 4-(2-Bromo-5-pyridyl)butylchlorid,
- IV-30. 2-Chloro-6-methyl-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-31. 2,4-Dichloro-5-pyridylmethylchlorid,
- 15 IV-32. 2,6-Dichloro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-33. 2,4-Dibromo-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-34. 2,4-Difluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-35. 2,4,5,6-Tetrafluoro-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-36. 2,4,5,6-Tetrachloro-3-pyridylmethylchlorid,
- 20 IV-37. 2-Methoxy-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-38. 2-Methoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-39. 2-Ethoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-40. 2-Isopropoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-41. 2-Phenoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- 25 IV-42. 2-(2,4-Dichlorophenoxy)-5-pyridylmethyl-  
chlorid,
- IV-43. 2-Methylthio-3-pyridylmethylchlorid,
- IV-44. 2-Methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-45. 4-Methyl-2-methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- 30 IV-46. 2-Phenylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- IV-47. 2-(4-Chlorophenylthio)-5-pyridylmethyl-  
chlorid,

- IV-48. 2-Ethylthio-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-49. 2-Methylsulfinyl-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-50. 2-Methylsulfonyl-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-51. 4-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,  
5 IV-52. 6-Chloro-2-methyl-3-pyridylmethylchlorid,  
IV-53. 2-Chloro-4-methyl-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-54. 2-Allyl-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-55. 2-Propargyl-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-56. 2,3-Dichloro-5-pyridylmethylchlorid,  
10 IV-57. 2-(1-Propenyl)-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-58. 2-Chloro-4-pyridylmethylchlorid,  
IV-59. 2-Fluoro-4-pyridylmethylchlorid,  
IV-60. 2,6-Dichloro-4-pyridylmethylchlorid,  
IV-61. 2,6-Difluoro-4-pyridylmethylchlorid,  
15 IV-62. 2-Methyl-4-pyridylmethylchlorid,  
IV-63. 1-(2-Chloro-4-pyridyl)ethylchlorid,  
IV-64. 2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethylchlorid,  
IV-65. 2,6-Dimethyl-4-pyridylmethylchlorid,  
IV-66. 2-Bromo-4-pyridylmethylchlorid,  
20 IV-67. 2,6-Dibromo-4-pyridylmethylchlorid,  
IV-68. 2,4,5,6-Tetrafluoro-4-pyridylmethylchlorid,  
IV-69. 3-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-70. 3-Bromo-2-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-71. 2-Chloro-3-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,  
25 IV-72. 2,3,4-Trichloro-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-73. 3-Chloro-2-methylthio-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-74. 2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid,  
IV-75. 2-(2-Chloro-5-pyridyl)ethylchlorid,  
IV-76. 1-(2-Chloro-5-pyridyl)ethylchlorid und  
30 IV-77. 3-(2-Chloro-5-pyridyl)propylchlorid.

Die entsprechenden Bromide und p-Toluolsulfonate lassen sich anstelle der obigen Chloride ebenfalls anführen.

Spezielle Beispiele für die Verbindung der allgemeinen Formel (V), die in gleicher Weise ein Ausgangsstoff ist, umfassen

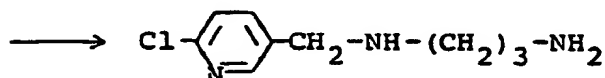
- 5 Ethylendiamin,  
Trimethyldiamin und  
Tetramethyldiamin.

Das vorgenannte Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen beschrieben.

10



15



Das vorstehende Verfahren kann unter Verwendung der gleichen Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt werden, wie sie im Vorstehenden beispielhaft für das Verfahren i) aufgeführt sind.

Die vorstehende Reaktion kann in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchgeführt werden. Beispiele für das säurebindende Mittel sind die Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkoholate von Alkalimetallen sowie tertiäre Amine wie Triethylamin, Diethylanilin und Pyridin, die im allgemeinen verwendet werden.

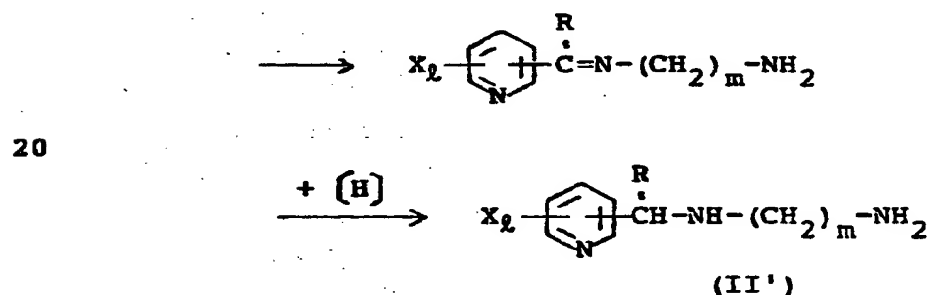
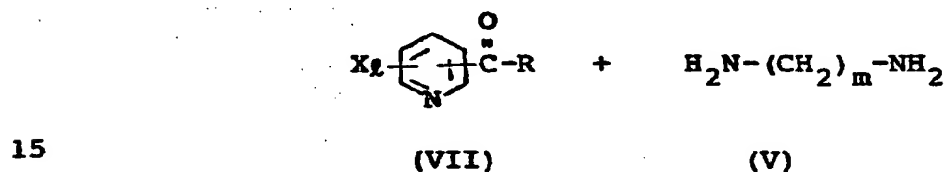
Das vorstehende Verfahren kann wie im Fall des Verfahrens i) innerhalb eines weiten Bereichs der Temperatur durchgeführt werden. Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch



ist es ebenfalls möglich, bei erhöhtem oder verminder-  
tem Druck zu arbeiten.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können,  
vorausgesetzt, daß  $n$  0 bezeichnet, zusätzlich zu dem  
vorstehenden Verfahren ii) auch mit Hilfe eines im Fol-  
genden schematisch dargestellten Alternativverfahrens 2  
hergestellt werden.

#### 10 Alternativ-Verfahren 2



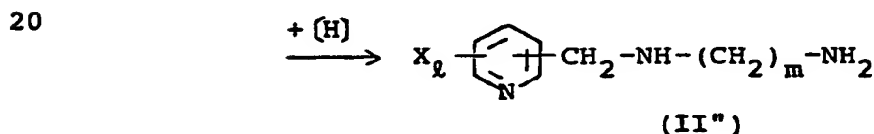
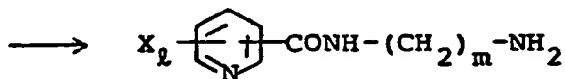
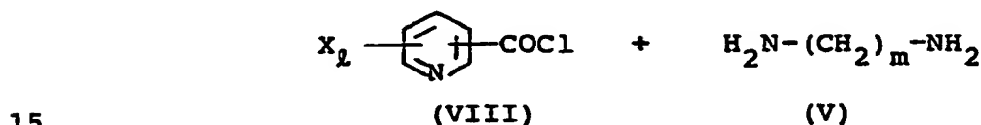
(In den Formeln haben  $X$ ,  $R$ ,  $\ell$  und  $m$  die im Vorstehenden  
angegebenen Bedeutungen).

Wie das vorstehende Reaktionsschema zeigt, kann die  
Verbindung der allgemeinen Formel (II') hergestellt  
werden durch Reaktion eines Reduktionsmittels wie Na-  
triumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) und dergleichen mit den Iminen,  
die durch Umsetzung der Pyridinaldehyd-Derivate oder  
der Pyridylalkylketon-Derivate der allgemeinen Formel

(VII) mit der Verbindung der allg meinen Formel (V) erhalten werden.

5 Außerdem können die Verbindungen der allgemeinen Formel (II), vorausgesetzt, daß R für ein Wasserstoff-Atom steht und n 0 bezeichnet, auch mit Hilfe des im Folgenden schematisch dargestellten Alternativverfahrens 3 hergestellt werden.

10 Alternativ-Verfahren 3



25 (In den Formeln haben X,  $\ell$  und m die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen).

Wie das vorstehende Reaktionsschema zeigt, kann die Verbindung der allgemeinen Formel (II") hergestellt werden durch Reaktion eines Reduktionsmittels wie Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) und dergleichen mit den Nicotinsäureamid-Derivaten oder Picolinsäureamid-Derivaten, die durch Umsetzung der Pyridylcarbonyl-Derivate der allgemeinen Formel (VIII) mit der Verbindung der allgemeinen Formel (V) erhalten werden.

30

5

### Alternativ-Verfahren 4



**gebenen Bedeutungen) .**

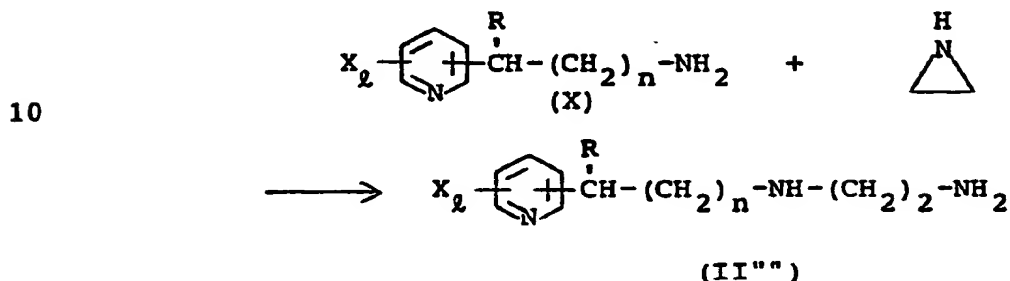
25

30

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II), vorausgesetzt, daß  $m = 2$  bezeichnet, können auch mit Hilfe des im Folgenden schematisch dargestellten Alternativverfahrens 5 hergestellt werden.

5

#### Alternativ-Verfahren 5



15

(In den Formeln haben R, X,  $\ell$  und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen).

20

Wie das vorstehende Reaktionsschema zeigt, kann die Verbindung der allgemeinen Formel (II'') auch hergestellt werden durch Reaktion des Pyridylalkylamin-Derivats der allgemeinen Formel (X) mit Ethylenimin.

25

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können in Form ihrer Salze anwesend sein. Die Salze können beispielsweise anorganische Salze, Sulfonate, organische Säure-Salze und Metall-Salze sein. Zu speziellen Beispielen für Verbindungen der vorliegenden Erfindung in Salz-Form zählen

30

1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylentetrahydropyrimidin-hydrochlorid,  
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylentetrahydropyrimidin-p-toluolsulfonat,

- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimid-  
azolidin-hydrochlorid sowie  
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimid-  
azolidin-kupfer (II)-acetat;  
5 1-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylentetra-  
hydropyrimidin-hydrochlorid,  
1-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimid-  
azolidin-hydrochlorid,  
1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimid-  
10 azolidin-p-toluolsulfonat,  
1-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylentetra-  
hydropyrimidin-kupfer (II)-acetat,  
1-(3-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimid-  
azolidin-succinat.

15

Als Insektizide können die Verbindungen der vorliegen-  
den Erfindung unmittelbar nach dem Verdünnen mit Wasser  
oder aber in Form verschiedenartiger Formulierungen zur  
Anwendung gebracht werden, wie sie unter Verwendung  
20 landwirtschaftlich unbedenklicher Hilfsstoffe durch  
Verfahren gewonnen werden, die bei der praktischen Her-  
stellung von Agrochemikalien allgemein angewandt wer-  
den. Im praktischen Gebrauch werden diese verschiedenen  
Formulierungen entweder unmittelbar oder nach dem Ver-  
25 dünnen mit Wasser auf die gewünschte Konzentration ein-  
gesetzt.

30

Zu den hierin erwähnten landwirtschaftlich unbedenkli-  
chen Hilfsstoffen zählen beispielsweise Verdünnungsmit-  
tel (Lösungsmittel, Streckmittel, Träger), oberflächen-  
aktive Mittel (Lösungsvermittler, Emulgatoren, Disper-  
giermittel, Netzmittel), Stabilisatoren, Haftmittel,  
Aerosol-Treibmittel und synergistische Mittel.

Beispiele für die Lösungsmittel sind Wasser und organische Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe [z.B. n-Hexan, Petrolether, Erdöl-Fraktionen (z.B. Paraffinwachse, Kerosin, Leichtöle, Mittelöle und Schweröle), Benzol, Toluol und Xylol<sub>7</sub>, halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Methylenchlorid, Kohlenstoff-tetrachlorid, Ethylenchlorid, Ethylendibromid, Chlorbenzol und Chloroform), Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol und Ethylenglycol), Ether (z.B. Diethylether, Ethylenoxid und Dioxan), Alkohol-ether (z.B. Ethylenglycol-monomethylether), Ketone (z.B. Aceton und Isophoron), Ester (z.B. Ethylacetat und Amylacetat), Amide (z.B. Dimethylformamid und Dimethylacetamid) und Sulfoxide (z.B. Dimethylsulfoxid).

Beispiele für die Streckmittel oder Träger umfassen anorganische Pulver, beispielsweise Löschkalk, Magnesiumkalk, Gips, Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Perlit, Bimsstein, Calcit, Diatomeenerde, amorphes Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zeolithe und Tonminerale (z.B. Pyrophyllit, Talkum, Montmorillonit, Beidellit, Vermikulit, Kaolinit und Glimmer), pflanzliche Pulver wie Getreidepulver, Stärkearten, verarbeitete Stärkearten, Zucker, Glucose und zerkleinerte Stengel von Pflanzen, sowie Pulver aus synthetischen Harzen wie Phenol-Harzen, Harnstoff-Harzen und Vinylchlorid-Harzen.

Beispiele für die oberflächenaktiven Mittel umfassen anionische oberflächenaktive Mittel wie Alkylsulfonsäureester (z.B. Natriumlaurylsulfat), Arylsulfonsäuren (z.B. Alkylarylsulfonsäure-Salze und Natriumalkylnaphthalinsulfonate), Bernsteinsäure-Salze und Salze von Schwefelsäureestern von Polyethylenglycol-alkylaryl-

ethern, kationische oberflächenaktive Mittel wie Alkylamine (z.B. Laurylamin, Stearyltrimethylammoniumchlorid und Alkyldimethylbenzylammoniumchloride) und Polyoxyethylenalkylamine, nicht-ionische oberflächenaktive Mittel wie Polyoxyethylenglycolether (z.B. Polyoxyethylenalkylarylether und deren Kondensationsprodukte), Polyoxyethylenglycolester (z.B. Polyoxyethylenfettsäureester) und Ester mehrwertiger Alkohole (z.B. Polyoxyethylensorbitan-monolaurat) sowie amphotere oberflächenaktive Mittel.

Beispiele für andere Hilfsstoffe umfassen Stabilisatoren, Haftmittel (z.B. landwirtschaftliche Seifen, Casein-Kalk, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Haftmittel vom Vinylacetat-Typ und Acryl-Haftmittel), Aerosol-Treibmittel (z.B. Trichlorofluoromethan, Dichlorofluoromethan, 1,2,2-Trichloro-1,1,2-trifluoroethan, Chlorbenzol, verflüssigtes Erdgas (LNG) und niedere Ether), die Verbrennung steuernde Mittel für Räuchermittel (z.B. Nitrite, Zink-Pulver und Dicyandiamid), sauerstoff-abgebende Mittel (z.B. Chlorate), wirkungsverlängernde Mittel, Dispersions-Stabilisatoren [z.B. Casein, Tragant, Carboxymethylcellulose (CMC) und Polyvinylalkohol (PVA)] und synergistische Mittel.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können mittels der allgemein auf dem Gebiet der Agrochemikalien gebräuchlichen Verfahren zu verschiedenen Präparaten formuliert werden. Erläuternde Beispiele für solche Anwendungsformen sind emulgierbare Konzentrate, Öl-Präparate, benetzbare Pulver, lösliche Pulver, Suspensionen, Stäubemittel, Granulate, pulvrige Präparate, Räuchermittel, Tabletten, Aerosole, Pasten und Kapseln.

Die Insektizide gemäß der vorliegenden Erfindung können etwa 0,1 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 90 Gew.-% des vorerwähnten Wirkstoffes enthalten.

5 Für den praktischen Gebrauch beträgt die geeignete Menge der aktiven Verbindung in den vorgenannten verschiedenartigen Formulierungen und gebrauchsfertigen Präparaten im allgemeinen etwa 0,0001 bis etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,005 bis etwa 10 Gew.-%.

10

Der Gehalt des Wirkstoffs kann in geeigneter Weise je nach der Art der Formulierung, dem Verfahren, Zweck, der Zeit und dem Ort seiner Anwendung sowie dem Zustand des Auftretens der schädlichen Insekten variiert werden.

15

Erforderlichenfalls können die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung weiterhin auch in Kombination mit anderen Agrochemikalien verwendet werden, beispielsweise mit anderen Insektiziden, Fungiziden, anderen Mitiziden, anderen Nematiziden, Anti-Virus-Mitteln, Herbiziden, Pflanzen-Wachstumsregulatoren und Lockstoffen [z.B. Organophosphat-Verbindungen, Carbamat-Verbindungen, Dithio(oder thiol)carbamat-Verbindungen, 20 Organochlor-Verbindungen, Dinitro-Verbindungen, organischen Schwefel- oder metallorganischen Verbindungen, Antibiotika, substituierten Diphenylether-Verbindungen, Harnstoff-Verbindungen und Triazin-Verbindungen] und/oder Düngemitteln.

25

30

Den im Vorstehenden bezeichneten erfindungsgemäßen Wirkstoff enthaltende verschiedenartige Mittel und gebrauchsfertige Präparate können mittels verschiedener



- Verfahren zur Anwendung gebracht werden, wie sie allgemein für das Aufbringen von Agrochemikalien gebräuchlich sind, beispielsweise durch Sprühen (Versprühen von Flüssigkeiten, Vernebeln, Zerstäuben, Stäuben, Streuen von Granulat, Wasser-Oberflächenbehandlung, Gießen etc.), Räuchern, Bodenbehandlung (Vermischen mit dem Boden, Spritzen, Bedampfen, Gießen etc.), Oberflächenanwendung (z.B. Beschichten, Aufbringen in Form von Bändern, Pulverbeschichten, Bedecken etc.), Eintauchen und Ködern. Sie können auch mittels des sogenannten Ultra-Low-Volume-Sprühverfahrens aufgebracht werden. Nach diesem Verfahren kann der Wirkstoff sogar in einer Konzentration von 100 % eingearbeitet sein.
- Die Aufwandmenge pro Flächeneinheit beträgt beispielsweise etwa 0,03 bis etwa 10 kg/ha, vorzugsweise etwa 0,3 bis etwa 6 kg/ha. In besonders gelagerten Fällen können oder sollten sogar die Aufwandmengen außerhalb des angegebenen Bereichs liegen.
- Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein insektizides Mittel zur Verfügung gestellt werden, das als Wirkstoff die Verbindung der allgemeinen Formel (I) sowie ein Verdünnungsmittel (ein Lösungsmittel und/oder ein Streckmittel und/oder einen Träger) und/oder ein oberflächenaktives Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einen Stabilisator, ein Haftmittel, ein synergistisches Mittel etc. enthält.
- Die vorliegende Erfindung macht weiterhin ein Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten verfügbar, das darin besteht, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein oder in Form einer Mischung mit einem

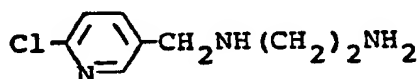
Verdünnungsmittel (einem Lösungsmittel und/oder einem Streckmittel und/oder einem Träger) und/oder einem oberflächenaktiven Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einem Stabilisator, einem Haftmittel, einem synergistischen Mittel etc. auf schädliche Insekten und/oder deren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens aufgebracht wird.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele im einzelnen erläutert, ist jedoch nicht auf diese speziellen Beispiele allein beschränkt.

### Beispiel 1

2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid (16,2 g) in Form einer Lösung in Acetonitril (30 ml) wurde im Laufe von 1 h tropfenweise bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Ethylendiamin (18 g) in Acetonitril (100 ml) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur und danach 2 h bei 40°C gerührt. Nach dem Rühren wurde das Acetonitril unter vermindertem Druck abgedampft. Dem Rückstand wurde Ether zugesetzt, und die unlöslichen Salze wurden abfiltriert. Anschließend wurden der Ether und das überschüssige Ethylendiamin unter vermindertem Druck abgedampft, wonach N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin (16 g) der nachstehenden Formel als farbloses Öl erhalten wurde;  $n_D^{20}$  1,5627.

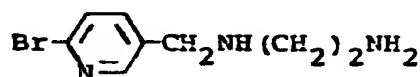
30



(Verbindung Nr. II-95)

Beispiel 2

2-Bromo-5-pyridylmethylbromid (25 g) in Form einer Lösung in Acetonitril wurde tropfenweise bei 0°C zu einer Lösung von Ethylendiamin (30 g) in Acetonitril (80 ml) hinzugefügt. Nachdem die Reaktionsmischung einige Zeit bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden die gebildeten unlöslichen Salze abfiltriert, und das Filtrat wurde auf dem Wasserbad bei 40°C konzentriert, wonach N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)ethylendiamin (22 g) erhalten wurde;  $n_D^{26}$  1,5586.



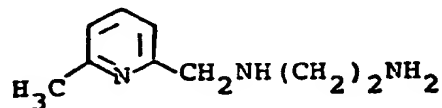
(Verbindung Nr. II-30)

Beispiel 3

6-Methylpicolin-aldehyd (12,1 g) wurde zu einer Lösung von Ethylendiamin (24 g) in wasserfreiem Dioxan (200 ml) hinzugefügt. Die Mischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Rühren wurde die Mischung erhitzt, und ein Gemisch (120 ml) aus Dioxan und entstandenem Wasser wurde zur Vervollständigung der Umsetzung zur Schiff'schen Base abdestilliert. Der Gefäßinhalt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und Natriumborhydrid (7,6 g) wurde in kleinen Portionen dazugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile aus der Mischung im Vakuum wurde dem Rückstand Eiswasser zugesetzt, und das Produkt wurde mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde eingedampft,

wonach N-(2-Methyl-6-pyridylmethyl)ethyldiamin  
(8,3 g) erhalten wurde; Sdp. 127-129°C/0,13 mbar  
(0,1 mmHg).

5



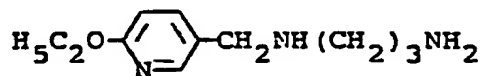
(Verbindung Nr. II-19)

#### Beispiel 4

10

2-Ethoxy-5-pyridylmethylchlorid-hydrochlorid (9,6 g) in  
Form einer wäßrigen Lösung wurde tropfenweise bei 0°C  
bis 5°C zu der gemischten Lösung von Trimethyldiamin  
(11,1 g) und einer 20-proz. wäßrigen Lösung (22 g) von  
15 Natriumhydroxid hinzugefügt. Nachdem die Reaktionsmi-  
schung einige Zeit bei Raumtemperatur gerührt worden  
war, wurden Wasser und überschüssiges Trimethyldiamin  
unter vermindertem Druck von dem Gefäßinhalt abdestil-  
liert, und nach dem Abfiltrieren der entstandenen an-  
20 organischen Salze wurde die erhaltene viskose ölige  
Substanz im Vakuum destilliert, wonach N-(2-Ethoxy-5-  
pyridylmethyl)trimethyldiamin (6,3 g) erhalten wurde;  
Sdp. 134-135°C/0,11 mbar (0,08 mmHg).

25





(Verbindung Nr. II-52)

30

#### Beispiel 5

Die nachstehende Tabelle 1 zeigt die in gleicher Weise  
wie in den Beispielen 1, 2 oder 4 hergestellten Verbin-  
35 dungen der allgemeinen Formel (II).

Tabelle 1

| Verbindung Nr. | m | n | R | Position d.<br>Subst. am<br>Pyridin | X <sub>L</sub>  | Physikalische Konstante             |
|----------------|---|---|---|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| II - 1         | 2 | 0 | H | 2-                                  | 5-CH <sub>3</sub>   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5397 |
| II - 2         | 3 | 0 | H | 2-                                  | 5-CH <sub>3</sub>   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5348 |
| II - 20        | 3 | 0 | H | 5-                                  | 2-CH <sub>3</sub>   | Sdp. 134-135°C/0,13 mbar            |
| II - 24        | 2 | 0 | H | 3-                                  | 2-Cl  | n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5575 |
| II - 31        | 3 | 0 | H | 5-                                  | 2-Br  | n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1,5581 |
| II - 33        | 2 | 0 | H | 5-                                  | 2-F   | Sdp. 118-120°C/0,13 mbar            |
| II - 34        | 3 | 0 | H | 5-                                  | 2-F   | Sdp. 120-122°C/0,13 mbar            |
| II - 51        | 2 | 0 | H | 5-                                  | 2-OCH <sub>3</sub>  | Sdp. 142-144°C/0,13 mbar            |
| II - 54        | 2 | 0 | H | 5-                                  | 2-O-  | n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5845 |
| II - 55        | 3 | 0 | H | 5-                                  | 2-O-  | n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5775 |
| II - 58        | 2 | 0 | H | 5-                                  | 2-SCH <sub>3</sub>  | Sdp. 130-131°C/0,09 mbar            |
| II - 59        | 3 | 0 | H | 5-                                  | 2-SCH <sub>3</sub>  | Sdp. 143-145°C/0,13 mbar            |
| II - 97        | 3 | 0 | H | 5-                                  | 2-Cl  | n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5562 |

Beispiel 6

Die nachstehende Tabelle 2 zeigt die Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die weiterhin in gleicher Weise wie in den vorstehenden Beispielen 1, 2 oder 4 zum Zwecke der Verwendung für die Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt wurden.

Tabelle 2

10

| Verbindung<br>Nr. | Verbindung (Produkt)   |
|-------------------|--|
| II-3.             | N-(6-Methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,                             |
| 15 II-4.          | N-(6-Methyl-2-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                    |
| II-5.             | N-(4-Methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,                             |
| II-6.             | N-(4-Methyl-2-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                    |
| 20 II-7.          | N-(5-Ethyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,                              |
| II-8.             | N-(5-Butyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,                              |
| II-9.             | N-(4,6-Dimethyl-2-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                    |
| II-10.            | N-(3-Chloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,                             |
| 25 II-11.         | N-(5-Chloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,                             |
| II-12.            | N-(5-Chloro-2-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                    |
| II-13.            | N-(3,5-Dichloro-2-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                    |
| 30 II-14.         | N-(5-Fluoro-2-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                    |
| II-15.            | N-(6-Bromo-2-pyridylmethyl)ethylendiamin,                              |
| II-16.            | N- <u>2</u> -(5-Ethyl-2-pyridyl)ethyl <u>7</u> trimethylen-<br>diamin, |

Tabelle 2 - Fortsetzung

| Verbindung<br>Nr. | Verbindung (Produkt)   |
|-------------------|--|
| 5                 | II-17. N-(6-Chloro-4-methyl-2-pyridylmethyl) ethylen-<br>diamin,                                   |
|                   | II-18. N-(5-Methyl-3-pyridylmethyl) ethylendiamin,   |
|                   | II-19. N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl) ethylendiamin,   |
| 10                | II-20. N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl) trimethylen-<br>diamin,  |
|                   | II-21. N-(2-Phenyl-5-pyridylmethyl) ethylendiamin,   |
|                   | II-22. N-(2-Phenyl-5-pyridylmethyl) trimethylen-<br>diamin,  |
| 15                | II-23. N-(2-Benzyl-5-pyridylmethyl) ethylendiamin,   |
|                   | II-24. N-(2-Chloro-3-pyridylmethyl) ethylendiamin,   |
|                   | II-25. N-(2-Chloro-3-pyridylmethyl) trimethylen-<br>diamin,  |
|                   | II-26. N-(5-Chloro-3-pyridylmethyl) ethylendiamin,   |
| 20                | II-27. N-(5-Chloro-3-pyridylmethyl) trimethylen-<br>diamin,  |
|                   | II-28. N-(5-Bromo-3-pyridylmethyl) ethylendiamin,  |
|                   | II-29. N-(5-Bromo-3-pyridylmethyl) trimethylen-<br>diamin,   |
| 25                | II-30. N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl) ethylendiamin,  |
|                   | II-31. N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl) trimethylendiamin,  |
|                   | II-32. N-(5-Fluoro-3-pyridylmethyl) ethylendiamin,   |
|                   | II-33. N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl) ethylendiamin,   |
|                   | II-34. N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl) trimethylen-<br>diamin,  |
| 30                | II-35. N- <u>/</u> <sup>1</sup> -(2-Fluoro-5-pyridyl) ethyl <u>7</u> ethylen-<br>diamin,           |
|                   | II-36. N- <u>/</u> <sup>2</sup> -Methyl-1-(2-fluoro-5-pyridyl) propyl <u>7</u> -<br>ethylendiamin, |

Tabelle 2 - Fortsetzung

| Verbindung<br>Nr. | Verbindung (Produkt)   |
|-------------------|--|
| 5                 | II-37. N- <u>2</u> -(2-Fluoro-5-pyridyl)ethyl <sub>7</sub> ethylen-<br>diamin,     |
|                   | II-38. N- <u>3</u> -(2-Bromo-5-pyridyl)propyl <sub>7</sub> trimethylen-<br>diamin, |
| 10                | II-39. N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)tetramethylen-<br>diamin,                        |
|                   | II-40. N- <u>4</u> -(2-Bromo-5-pyridyl)butyl <sub>7</sub> trimethylen-<br>diamin,  |
|                   | II-41. N-(2-Chloro-6-methyl-3-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                    |
| 15                | II-42. N-(2,4-Dichloro-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                         |
|                   | II-43. N-(2,6-Dichloro-3-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                         |
| 20                | II-44. N-(2,4-Dibromo-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                          |
|                   | II-45. N-(2,4-Difluoro-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                         |
|                   | II-46. N-(2,4,5,6-Tetrafluoro-3-pyridylmethyl)-<br>ethylen-diamin,                 |
| 25                | II-47. N-(2,4,5,6-Tetrachloro-3-pyridylmethyl)-<br>ethylen-diamin,                 |
|                   | II-48. N-(2-Methoxy-3-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                        |
| 30                | II-49. N-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)ethylen-diamin,                                |
|                   | II-50. N-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                        |
|                   | II-51. N-(2-Ethoxy-5-pyridylmethyl)ethylen-diamin,                                 |



Tabelle 2 - Fortsetzung

| Verbindung<br>Nr. | Verbindung (Produkt)  |
|-------------------|---|
| 5                 | II-52. N-(2-Ethoxy-5-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,  |
|                   | II-53. N-(2-Isopropoxy-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,  |
| 10                | II-54. N-(2-Phenoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,<br>II-55. N-(2-Phenoxy-5-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin, |
|                   | II-56. N-[2-(2,4-Dichlorophenoxy)-5-pyridyl-<br>methyl]ethylendiamin,   |
| 15                | II-57. N-(2-Methylthio-3-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,  |
|                   | II-58. N-(2-Methylthio-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,  |
| 20                | II-59. N-(2-Methylthio-5-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,  |
|                   | II-60. N-(4-Methyl-2-methylthio-5-pyridylmethyl)-<br>ethylendiamin,   |
|                   | II-61. N-(2-Phenylthio-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,  |
| 25                | II-62. N-[2-(4-Chlorophenylthio)-5-pyridyl-<br>methyl]ethylendiamin,  |
|                   | II-63. N-(2-Ethylthio-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,   |
|                   | II-64. N-(2-Methylsulfinyl-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,  |
| 30                | II-65. N-(2-Methylsulfonyl-5-pyridylmethyl)tri-<br>methyldiamin,  |
|                   | II-66. N-(4-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)tri-<br>methyldiamin,   |

Tabelle 2 - Fortsetzung

| Verbindung<br>Nr. | Verbindung (Produkt)  |
|-------------------|---|
| 5                 | II-67. N-(6-Chloro-2-methyl-3-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                         |
|                   | II-68. N-(2-Chloro-4-methyl-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                         |
| 10                | II-69. N-(2-Allyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,  |
|                   | II-70. N-(2-Propargyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,                                    |
|                   | II-71. N-(2,3-Dichloro-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                              |
| 15                | II-72. N- $\sqrt[2]{2}$ -(1-Propenyl)-5-pyridylmethyl $\sqrt[7]{7}$ ethylen-<br>diamin, |
|                   | II-73. N-(2-Chloro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,                                       |
|                   | II-74. N-(2-Chloro-4-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                              |
|                   | II-75. N-(2-Fluoro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,                                       |
| 20                | II-76. N-(2-Fluoro-4-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                              |
|                   | II-77. N-(2,6-Dichloro-4-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                              |
|                   | II-78. N-(2,6-Difluoro-4-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                          |
| 25                | II-79. N-(2-Methyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,                                       |
|                   | II-80. N-(2-Methyl-4-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                              |
|                   | II-81. N- $\sqrt[1]{1}$ -(2-Chloro-4-pyridyl)ethyl $\sqrt[7]{7}$ ethylen-<br>diamin,    |
| 30                | II-82. N-(2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                         |
|                   | II-83. N-(2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethyl)tri-<br>methylen-diamin,                    |

Tabelle 2 - Fortsetzung

| Verbindung<br>Nr. | Verbindung (Produkt)   |
|-------------------|--|
| 5                 | II-84. N-(2,6-Dimethyl-4-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                   |
|                   | II-85. N-(2-Bromo-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,                             |
|                   | II-86. N-(2,6-Dibromo-4-pyridylmethyl)ethylendiamin,                         |
| 10                | II-87. N-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-pyridylmethyl)-<br>ethylendiamin,            |
|                   | II-88. N-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-pyridylmethyl)tri-<br>methyldiamin,          |
|                   | II-89. N-(2,6-Dichloro-4-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,               |
| 15                | II-90. N-(3-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,              |
|                   | II-91. N-(3-Bromo-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,               |
| 20                | II-92. N-(2-Chloro-3-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,              |
|                   | II-93. N-(2,3,4-Trichloro-5-pyridylmethyl)ethylen-<br>diamin,                |
|                   | II-94. N-(3-Chloro-2-methylthio-5-pyridylmethyl)-<br>ethylendiamin,          |
| 25                | II-95. N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin,                            |
|                   | II-96. N- $\int$ 2-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl $\int$ 7ethylen-<br>diamin,     |
|                   | II-97. N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)trimethylen-<br>diamin,                   |
| 30                | II-98. N- $\int$ 2-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl $\int$ 7trimethylen-<br>diamin, |
|                   | II-99. N- $\int$ 1-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl $\int$ 7trimethylen-<br>diamin, |

Tabelle 2 - Fortsetzung

| Verbindung<br>Nr. | Verbindung (Produkt)   |
|-------------------|--|
| 5                 |  |
| II-100.           | N-/_3-(2-Chloro-5-pyridyl)propyl_7tri-<br>methyldiamin,              |
| II-101.           | N-/_1-(2-Chloro-5-pyridyl)ethyl_7ethylen-<br>diamin,                 |
| 10                | II-102. N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)tetramethylen-<br>diamin,        |
| II-103.           | N-/_4-(2-Chloro-5-pyridyl)butyl_7trimethylen-<br>diamin,             |
| II-104.           | N-/_1-(2-Chloro-5-pyridyl)propyl_7tri-<br>methyldiamin,              |
| 15                | II-105. N-/_2-Methyl-1-(2-chloro-5-pyridyl)propyl_7-<br>ethyldiamin. |

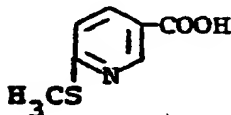
20 Die nachstehenden Bezugsbeispiele erläutern die Synthesen der Verbindungen der allgemeinen Formel (IV), die Zwischenprodukte bei der Herstellung der vorgenannten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind und von denen ein Teil neu ist.

25

Bezugsbeispiel 1a

30 15-proz. Methylmercaptan-Natriumsalz (77 g) wurde zu 6-Chloronicotinsäure (15,8 g) gelöst in 20-proz. wäßriger Lösung von Natriumhydroxid (22 g) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 h bei 70°C bis 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der nach Neutralisation entstandene Niederschlag durch Filtration gesammelt und

aus Chloroform umkristallisiert, wonach 6-Methylthionicotinsäure (15,3 g) erhalten wurde; Schmp. 186-188°C.



10

#### Bezugsbeispiel 1b

Thionylchlorid (23,8 g) wurde zu 6-Methylthionicotinsäure (15,3 g) (aus dem vorstehenden Bezugsbeispiel 1a) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde allmählich unter Rühren erhitzt und dann unter Rückfluß gehalten, bis die Entwicklung von Hydrogenchlorid beendet war. 6-Methylthionicotinoylchlorid wurde in stöchiometrischer Menge durch Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids unter vermindertem Druck erhalten. In Ether gelöstes 6-Methylthionicotinoylchlorid wurde tropfenweise bei 0°C bis 10°C zu einer 20-proz. wäßrigen Lösung von Natriumborhydrid (6,5 g) hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde die Mischung 1 h gerührt, und die Ether-Schicht wurde abgetrennt und getrocknet. Die Ether-Schicht wurde unter vermindertem Druck eingedampft, wonach 2-Methylthiopyridin-5-methanol (9,6 g) erhalten wurde;  $n_D^{22}$  1,6084.

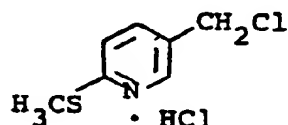
30

#### Bezugsbeispiel 1c

Thionylchlorid (7,7 g) wurde zu 2-Methylthiopyridin-5-methanol (7,8 g) (aus dem vorstehenden Bezugsbeispiel

1b) in Chloroform (30 ml) bei Raumtemperatur hinzuge-  
 fügt. Nachdem einige Zeit gerührt worden war, wurden  
 die flüchtigen Substanzen unter vermindertem Druck  
 abdestilliert, wonach 2-Methylthio-5-chloromethyl-pyri-  
 5 din-hydrochlorid (10,4 g) in stöchiometrischer Menge  
 erhalten wurde; Schmp. 127-130°C.

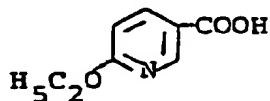
10



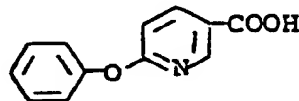
15 Die auf die gleiche Weise wie in den vorstehenden Be-  
 zugsbeispielen 1a, 1b und 1c hergestellten Verbindungen  
 sind im Folgenden beispielhaft aufgeführt.

Verfahren des Bezugsbeispiels 1a:

20



(Schmp. 187-190°C)

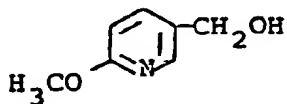


(Schmp. 167-168°C)

25

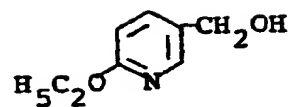
Verfahren des Bezugsbeispiels 1b:

30

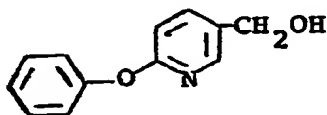


(Sdp. 95-96°C/0,67 mbar (0,5 mmHg))

(synthetisiert aus  
 6-Methoxy-nicotinsäure,  
 einer bekannten Verbindung)

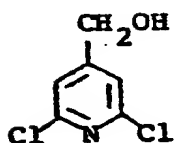


5 (Sdp. 97-98°C/0,53 mbar (0,4 mmHg))



10

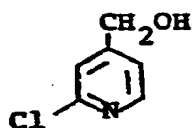
( $n_D^{25}$  1,5960)



15

(synthetisiert aus 2,6-Di-chloroisonicotinsäure, einer bekannten Verbindung)

(Schmp. 135-136°C)



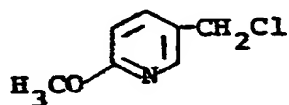
20

(synthetisiert aus 2-Chloroisonicotinsäure, einer bekannten Verbindung)

(Schmp. 64-66°C)

25

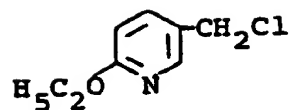
Verfahren des Bezugsbeispiels 1c:



30

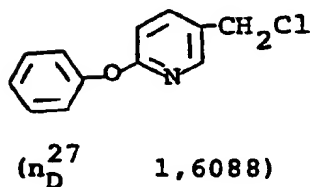
(Sdp. 98-99°C/ 6,7 bis 8 mbar (5 bis 6 mmHg))

5

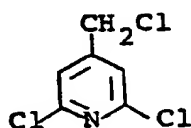


(Sdp. 68-70°C/1,33 mbar (1 mmHg))

10

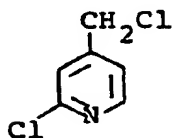


15



(Schmp. 52-53°C)

20



25

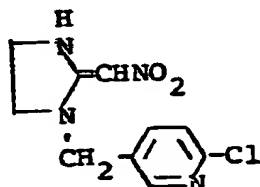
(Sdp. 129-130°C/40 mbar (30 mmHg))

### Beispiel 7

30 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethyldiamin (18,6 g),  
1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (16,5 g) und Metha-  
nol (100 ml) wurden bei Raumtemperatur miteinander ver-  
mischt. Die Mischung wurde allmählich unter Rühren er-  
hitzt und weiter bei 50°C gerührt, bis die Entwicklung



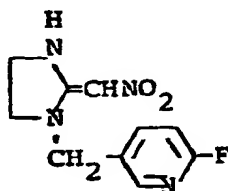
von Methylmercaptan beendet war. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, und die erhaltenen Kristalle wurden durch Filtration geammelt, wonach 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolin (19 g) der nachstehenden Formel in Form blaßgelber Kristalle erhalten wurde; Schmp. 165-166°C.



(Verbindung Nr. 95)

### Beispiel 8

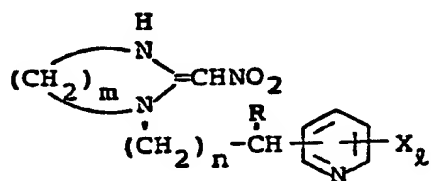
N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin (1,7 g), 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (1,7 g) und Ethanol (10 ml) wurden bei Raumtemperatur miteinander vermischt. Die Mischung wurde allmählich unter Rühren erhitzt und weiter unter Rückfluß gehalten, bis die Entwicklung von Methylmercaptan beendet war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die erhaltenen Kristalle durch Filtration gesammelt und getrocknet, wonach hellgelbe Kristalle von 1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolin (1,7 g) erhalten wurden; Schmp. 139-142°C.



(Verbindung Nr. 1)

Beispiel 9

Die nachstehende Tabelle 3 zeigt die in gleicher Weise  
wie in den Beispielen 7 und 8 hergestellten Verbindun-  
5 gen der allgemeinen Formel (I).

Tabelle 3




| Verbindung Nr. | m | n | R | Posi-<br>tion d.<br>Subst.am<br>Pyridin | X <sub>2</sub>   | Physikalische Konstante |
|----------------|---|---|---|---|--|-------------------------|
| 2              | 2 | 0 | H | 2-                                      | 5-CH <sub>3</sub>  | Schmp. 130-132°C        |
| 3              | 3 | 0 | H | 2-                                      | 5-CH <sub>3</sub>  | Schmp. 145-146°C        |
| 4              | 2 | 0 | H | 2-                                      | 6-Br   | Schmp. 176-178°C        |
| 5              | 2 | 0 | H | 5-                                      | 2-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Schmp. 171-173°C        |
| 6              | 3 | 0 | H | 5-                                      | 2-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Schmp. 177-179°C        |
| 7              | 2 | 0 | H | 5-                                      | 2-O-  | Schmp. 179-180°C        |
| 8              | 3 | 0 | H | 5-                                      | 2-O-  | Schmp. 185-187°C        |
| 9              | 3 | 0 | H | 5-                                      | 2-F  | Schmp. 149-151°C        |

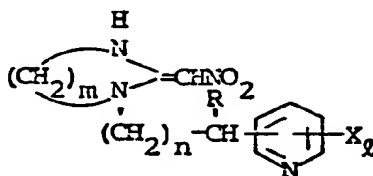
Tabelle 3- Fortsetzung

| Verbindung Nr. | m | n | R | Position d.<br>Subst. am<br>Pyridin | X <sub>2</sub>   | Physikalische Konstante |
|----------------|---|---|---|-------------------------------------|--|-------------------------|
| 10             | 2 | 0 | H | 3-                                  | 2-Cl   | Schmp. 201-204°C        |
| 11             | 2 | 0 | H | 3-                                  | 5-Br   | Schmp. 180-182°C        |
| 12             | 3 | 0 | H | 3-                                  | 5-Br   | Schmp. 192-195°C        |
| 13             | 2 | 0 | H | 5-                                  | 2-Br   | Schmp. 167-170°C        |
| 14             | 3 | 0 | H | 5-                                  | 2-Br   | Schmp. 193-195°C        |
| 15             | 2 | 0 | H | 4-                                  | 2-Cl   | Schmp. 177-179°C        |
| 16             | 3 | 0 | H | 4-                                  | 2-Cl   | Schmp. 219-222°C        |
| 17             | 2 | 0 | H | 4-                                  | 2,6-Cl <sub>2</sub>  | Schmp. 258-260°C        |
| 18             | 2 | 0 | H | 2-                                  | 6-CH <sub>3</sub>  | Schmp. 191-194°C        |
| 19             | 3 | 0 | H | 2-                                  | 6-CH <sub>3</sub>  | Schmp. 202-204°C        |
| 20             | 2 | 0 | H | 2-                                  | 5-Cl   | Schmp. 145-147°C        |
| 21             | 3 | 0 | H | 2-                                  | 5-Cl   | Schmp. 161-162°C        |
| 22             | 2 | 0 | H | 5-                                  | 2-CH <sub>3</sub>  | Schmp. 120-124°C        |
| 23             | 3 | 0 | H | 5-                                  | 2-CH <sub>3</sub>  | Schmp. 138-140°C        |
| 24             | 2 | 0 | H | 5-                                  | 2-SCH <sub>3</sub>   | Schmp. 125-126°C        |
| 25             | 3 | 0 | H | 5-                                  | 2-SCH <sub>3</sub>   | Schmp. 137-139°C        |
| 26             | 2 | 0 | H | 4-                                  | 2-Cl   | Schmp. 228-230°C        |
|                |   |   |   |                                     | 6-CH <sub>3</sub>  |                         |
| 29             | 2 | 0 | H | 5-                                  | 2-OCH <sub>3</sub>   | Schmp. 159-161°C        |
| 42             | 2 | 0 | H | 5-                                  | 2-  | Schmp. 196-198°C        |
| 97             | 3 | 0 | H | 5-                                  | 2-Cl   | Schmp. 184-186°C        |

Beispiel 10

- Die nachstehende Tabelle 4 zeigt die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die durch Umsetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) aus den vorstehenden Beispielen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 mit den nachstehend angegebenen Stoffen Nr. (III-1), (III-2), (III-3) und (III-4) in gleicher Weise wie in den Beispielen 7 und 8 synthetisiert wurden.
- 10 Stoff Nr.
- (III-1): 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen,  
 (III-2): 1-Nitro-2,2-bis(ethylthio)ethylen,  
 (III-3): 1-Nitro-2,2-bis(benzylthio)ethylen,  
 (III-4): 2-Nitromethylen-1,3-dithiolan.

Tabelle 4



| Verbindung<br>Nr. | Stoff | Stoff | P r o d u k t |   |   |   |                            |
|-------------------|-------|-------|---------------|---|---|---|----------------------------|
|                   |       |       | m             | n | R | Posi-<br>tion d.<br>Subst.am<br>Pyridin | X <sub>2</sub>             |
| 27                | II-84 | III-2 | 3             | 0 | H | 4-                                      | 2-Cl,<br>6-CH <sub>3</sub> |

Tabelle 4 - Fortsetzung



| Verbindung<br>Nr. | Stoff | Stoff | P r o d u k t |   |                  |   |   |
|-------------------|-------|-------|---------------|---|------------------|---|---|
|                   |       |       | m             | n | R                | Posi-<br>tion d.<br>Subst.am<br>Pyridin | X <sub>2</sub>  |
| 28                | II-25 | III-1 | 3             | 0 | H                | 3-                                      | 2-Cl  |
| 30                | II-50 | III-2 | 3             | 0 | H                | 5-                                      | 2-OCH <sub>3</sub>  |
| 31                | II- 5 | III-1 | 2             | 0 | H                | 2-                                      | 4-CH <sub>3</sub>   |
| 32                | II- 6 | III-1 | 3             | 0 | H                | 2-                                      | 4-CH <sub>3</sub>   |
| 33                | II- 7 | III-2 | 2             | 0 | H                | 2-                                      | 5-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| 34                | II- 8 | III-1 | 2             | 0 | H                | 2-                                      | 5-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n  |
| 35                | II- 9 | III-1 | 2             | 0 | H                | 2-                                      | 4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 37                | II-13 | III-3 | 2             | 0 | H                | 2-                                      | 3,5-Cl <sub>2</sub>   |
| 38                | II-14 | III-2 | 3             | 0 | H                | 2-                                      | 5-F   |
| 39                | II-16 | III-4 | 3             | 1 | H                | 2-                                      | 5-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| 40                | II-17 | III-1 | 2             | 0 | H                | 2-                                      | 4-CH <sub>3</sub> ,<br>6-Cl   |
| 41                | II-18 | III-2 | 2             | 0 | H                | 3-                                      | 5-CH <sub>3</sub>   |
| 43                | II-22 | III-2 | 3             | 0 | H                | 5-                                      | 2-                   |
| 44                | II-23 | III-1 | 2             | 0 | H                | 5-                                      | 2-CH <sub>2</sub> -  |
| 45                | II-26 | III-3 | 2             | 0 | H                | 3-                                      | 5-Cl  |
| 46                | II-27 | III-1 | 3             | 0 | H                | 3-                                      | 5-Cl  |
| 47                | II-32 | III-1 | 2             | 0 | H                | 3-                                      | 5-F   |
| 48                | II-35 | III-1 | 2             | 0 | -CH <sub>3</sub> | 5-                                      | 2-F   |

Tabelle 4 - Fortsetzung


| Verbindung<br>Nr. | Stoff | Stoff | P r o d u k t |   |                                     |   |  |
|-------------------|-------|-------|---------------|---|-------------------------------------|---|--|
|                   |       |       | m             | n | R                                   | Posi-<br>tion d.<br>Subst.am<br>Pyridin | X <sub>e</sub>   |
| 49                | II-36 | III-2 | 2             | 0 | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso | 5-                                      | 2-F  |
| 50                | II-37 | III-2 | 2             | 1 | H                                   | 5-                                      | 2-F  |
| 51                | II-38 | III-3 | 3             | 2 | H                                   | 5-                                      | 2-Br   |
| 52                | II-39 | III-1 | 4             | 0 | H                                   | 5-                                      | 2-Br   |
| 53                | II-40 | III-1 | 3             | 3 | H                                   | 5-                                      | 2-Br   |
| 54                | II-41 | III-2 | 2             | 0 | H                                   | 3-                                      | 2-Cl,<br>6-CH <sub>3</sub>   |
| 55                | II-42 | III-3 | 3             | 0 | H                                   | 5-                                      | 2,4-Cl <sub>2</sub>  |
| 56                | II-43 | III-1 | 2             | 0 | H                                   | 3-                                      | 2,6-Cl <sub>2</sub>  |
| 57                | II-44 | III-2 | 2             | 0 | H                                   | 5-                                      | 2,4-Br <sub>2</sub>  |
| 58                | II-45 | III-2 | 2             | 0 | H                                   | 5-                                      | 2,4-F <sub>2</sub>   |
| 59                | II-46 | III-3 | 2             | 0 | H                                   | 3-                                      | 2,4,5,6-F <sub>4</sub>   |
| 60                | II-47 | III-2 | 2             | 0 | H                                   | 3-                                      | 2,4,5,6-Cl <sub>4</sub>  |
| 61                | II-48 | III-1 | 3             | 0 | H                                   | 3-                                      | 2-OCH <sub>3</sub>   |
| 62                | II-53 | III-1 | 2             | 0 | H                                   | 5-                                      | 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso   |
| 63                | II-56 | III-2 | 2             | 0 | H                                   | 5-                                      | 2-O-  -Cl |
| 64                | II-57 | III-2 | 2             | 0 | H                                   | 3-                                      | 2-SCH <sub>3</sub>   |

Tabelle 4 - Fortsetzung




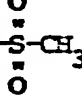
| Verbindung<br>Nr. | Stoff | Stoff | P r o d u k t |   |   |   |  | X <sub>2</sub> |
|-------------------|-------|-------|---------------|---|---|---|--|----------------|
|                   |       |       | m             | n | R | Posi-<br>tion d.<br>Subst.am<br>Pyridin |  |                |
| 65                | II-60 | III-1 | 2             | 0 | H | 5-                                      | 4-CH <sub>3</sub> ,<br>2-SCH <sub>3</sub>  |                |
| 66                | II-61 | III-1 | 2             | 0 | H | 5-                                      | 2-S-      |                |
| 67                | II-62 | III-3 | 2             | 0 | H | 5-                                      | 2-S-  -Cl |                |
| 68                | II-63 | III-2 | 2             | 0 | H | 5-                                      | 2-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |                |
| 69                | II-64 | III-2 | 2             | 0 | H | 5-                                      |           |                |
| 70                | II-65 | III-2 | 3             | 0 | H | 5-                                      |          |                |
| 71                | II-66 | III-1 | 3             | 0 | H | 5-                                      | 4-Cl, 2-F  |                |
| 72                | II-67 | III-1 | 2             | 0 | H | 3-                                      | 6-Cl,<br>2-CH <sub>3</sub>   |                |
| 73                | II-68 | III-1 | 2             | 0 | H | 5-                                      | 2-Cl,<br>4-CH <sub>3</sub>   |                |
| 74                | II-69 | III-1 | 2             | 0 | H | 5-                                      | 2-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>   |                |
| 75                | II-70 | III-1 | 2             | 0 | H | 5-                                      | 2-CH <sub>2</sub> C=CH   |                |
| 76                | II-71 | III-2 | 2             | 0 | H | 5-                                      | 2,3-Cl <sub>2</sub>  |                |
| 77                | II-72 | III-2 | 2             | 0 | H | 5-                                      | 2-CH=CH-CH <sub>3</sub>  |                |
| 78                | II-75 | III-4 | 2             | 0 | H | 4-                                      | 2-F  |                |

Tabelle 4 - Fortsetzung

| Verbindung<br>Nr. | Stoff | Stoff | P r o d u k t |   |                  |   |                                     |
|-------------------|-------|-------|---------------|---|------------------|---|-------------------------------------|
|                   |       |       | m             | n | R                | Posi-<br>tion d.<br>Subst.am<br>Pyridin | X <sub>e</sub>                      |
| 79                | II-76 | III-4 | 3             | 0 | H                | 4-                                      | 2-F                                 |
| 80                | II-78 | III-1 | 3             | 0 | H                | 4-                                      | 2,6-F <sub>2</sub>                  |
| 81                | II-79 | III-1 | 2             | 0 | H                | 4-                                      | 2-CH <sub>3</sub>                   |
| 82                | II-80 | III-1 | 3             | 0 | H                | 4-                                      | 2-CH <sub>3</sub>                   |
| 83                | II-81 | III-2 | 2             | 0 | -CH <sub>3</sub> | 4-                                      | 2-Cl                                |
| 84                | II-84 | III-2 | 2             | 0 | H                | 4-                                      | 2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| 85                | II-85 | III-2 | 2             | 0 | H                | 4-                                      | 2-Br                                |
| 86                | II-86 | III-1 | 2             | 0 | H                | 4-                                      | 2,6-Br <sub>2</sub>                 |
| 87                | II-87 | III-1 | 2             | 0 | H                | 4-                                      | 2,3,5,6-F <sub>4</sub>              |
| 88                | II-88 | III-1 | 3             | 0 | H                | 4-                                      | 2,3,5,6-F <sub>4</sub>              |
| 89                | II-89 | III-2 | 3             | 0 | H                | 4-                                      | 2,6-Cl <sub>2</sub>                 |
| 90                | II-90 | III-1 | 2             | 0 | H                | 5-                                      | 2-F, 3-Cl                           |
| 91                | II-91 | III-1 | 2             | 0 | H                | 5-                                      | 2-F, 3-Br                           |
| 92                | II-92 | III-1 | 2             | 0 | H                | 5-                                      | 2-Cl, 3-F                           |
| 93                | II-93 | III-1 | 2             | 0 | H                | 5-                                      | 2,3,4-Cl <sub>3</sub>               |
| 94                | II-94 | III-1 | 2             | 0 | H                | 5-                                      | 2-SCH <sub>3</sub> ,<br>3-Cl        |
| 96                | II-96 | III-1 | 2             | 1 | H                | 5-                                      | 2-Cl                                |
| 98                | II-98 | III-2 | 3             | 1 | H                | 5-                                      | 2-Cl                                |



Tabelle 4- Fortsetzung

| Verbindung<br>Nr. | Stoff  | Stoff | P r o d u k t |   |                                     |   |                |
|-------------------|--------|-------|---------------|---|-------------------------------------|---|----------------|
|                   |        |       | m             | n | R                                   | Posi-<br>tion d.<br>Subst.am<br>Pyridin | X <sub>2</sub> |
| 99                | II-99  | III-1 | 3             | 0 | -CH <sub>3</sub>                    | 5-                                      | 2-Cl           |
| 100               | II-100 | III-1 | 3             | 2 | H                                   | 5-                                      | 2-Cl           |
| 101               | II-101 | III-1 | 2             | 0 | -CH <sub>3</sub>                    | 5-                                      | 2-Cl           |
| 102               | II-102 | III-1 | 4             | 0 | H                                   | 5-                                      | 2-Cl           |
| 103               | II-103 | III-1 | 3             | 3 | H                                   | 5-                                      | 2-Cl           |
| 104               | II-104 | III-2 | 3             | 0 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 5-                                      | 2-Cl           |
| 105               | II-105 | III-1 | 2             | 0 | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso | 5-                                      | 2-Cl           |

Beispiel 11 (Benetzbares Pulver)

15 Teile der Verbindung Nr. 95 der Erfindung, 80 Teile  
 eines Gemisches (1:5) aus pulvriger Diatomeenerde und  
 5 Tonpulver, 2 Teile Natriumalkylbenzolsulfonat und 3  
 Teile Natriumalkylnaphthalinsulfonat/Formaldehyd-Kon-  
 densat werden pulverisiert und zu einem benetzbaren  
 Pulver vermischt. Dieses wird mit Wasser verdünnt und  
 auf schädliche Insekten und/oder ihren Lebensraum oder  
 10 den Ort ihres Auftretens aufgesprüht.

Beispiel 12 (Emulgierbares Konzentrat)

30 Teile der Verbindung Nr. 13 der Erfindung, 55 Teile  
Xylol, 8 Teile Polyoxyethylen-alkylphenylether und 7  
5 Teile Calciumalkylbenzolsulfonat werden unter Rühren  
miteinander vermischt, wodurch ein emulgierbares Kon-  
zentrat hergestellt wird. Dieses wird mit Wasser ver-  
dünnt und auf schädliche Insekten und/oder ihren Le-  
bensraum oder den Ort ihres Auftretens aufgesprüht.

10

Beispiel 13 (Stäubemittel)

2 Teile der Verbindung Nr. 5 der Erfindung und 98 Teile  
Tonpulver werden pulverisiert und gemischt, wodurch ein  
15 Stäubemittel hergestellt wird. Dieses wird über schäd-  
lichen Insekten und/oder ihrem Lebensraum oder dem Ort  
ihres Auftretens ausgestreut.

Beispiel 14 (Granulat)

20

Wasser (25 Teile) wird zu einer Mischung aus 10 Teilen  
der Verbindung Nr. 14 der Erfindung, 30 Teilen Bentonit  
(Montmorillonit), 58 Teilen Talkum und 2 Teilen Lignin-  
sulfonat zugesetzt, und das Gemisch wird gut geknetet.

25 Die Mischung wird mittels eines Extruder-Granulators zu  
einem Granulat mit einer Korngröße von 0,43 bis 2,0 mm  
(10 bis 40 mesh) verarbeitet, das dann bei 40°C bis  
50°C getrocknet wird, wodurch ein Granulat gebildet  
wird. Das Granulat wird über schädlichen Insekten  
30 und/oder ihrem Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens  
ausgestreut.

Beispiel 15 (Granulat)

Ein Drehmischer wird mit 95 Teilen Tonmineral-Teilchen mit einer Teilchengrößen-Verteilung zwischen 0,2 und 2 mm beschickt, und unter Drehen des Mixers werden 5 Teile der Verbindung Nr. 51 der Erfindung auf die Teilchen zur gleichmäßigen Benetzung derselben aufgesprüht. Die feuchte Mischung wird bei 40°C bis 50°C getrocknet, wodurch ein Granulat gebildet wird. Das Granulat wird 10 über schädlichen Insekten und/oder ihrem Lebensraum oder dem Ort ihres Auftretens ausgestreut.

Beispiel 16 (Öl-Präparat)

Die Verbindung Nr. 1 der Erfindung (0,5 Teile) und 99,5 Teile Kerosin werden unter Rühren miteinander vermischt, wodurch ein Öl-Präparat gebildet wird. Dieses wird auf schädliche Insekten, Milben oder Nematoden und/oder ihren Lebensraum oder den Ort ihres Auftretens 20 aufgesprüht.

Beispiel 17 (Biologischer Test)Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten

25 Nephotettix cincticeps:

Herstellung eines Test-Präparats:

|                |                                 |              |
|----------------|---------------------------------|--------------|
| Lösungsmittel: | Xylol                           | 3 Gew.-Teile |
| Emulgator:     | Polyoxyethylen-alkylphenylether | 1 Gew.-Teil  |

30

Zur Herstellung eines geeigneten Präparats wurde 1 Gew.-Teil der aktiven Verbindung mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene

Menge Emulgator enthielt, vermischt. Die Mischung wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

5     Test-Verfahren:

10    Auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in  
Töpfe von 12 cm Durchmesser gepflanzt waren, wurden pro  
Topf 10 ml der mit Wasser verdünnten, eine vorbestimmte  
Wirkstoff-Konzentration aufweisenden Lösungen jeder der  
15    wirksamen Verbindungen, die wie oben angegeben herge-  
stellt wurden, gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie  
wurde trocknen gelassen, und über die Reispflanzen wur-  
de ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe  
gestülpt, unter dem 30 ausgewachsene weibliche Exempla-  
re von *Nephotettix cincticeps*, die gegen Organophos-  
phor-Mittel resistent waren, ausgesetzt wurden. Die  
Töpfe wurden jeweils in einem Raum mit konstanter Tem-  
peratur aufbewahrt, und 2 Tage später wurde die Zahl  
20    der toten Insekten bestimmt und das Vernichtungsver-  
hältnis berechnet.

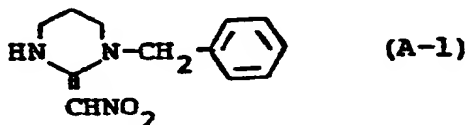
Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

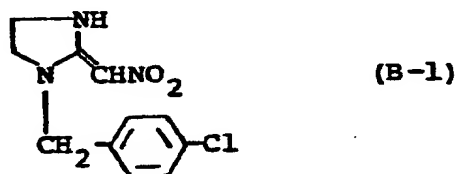
| Verbindung Nr. | Wirkstoff-Konzentration (ppm) | Vernichtungsverhältnis (%) |
|----------------|-------------------------------|----------------------------|
| 5              |                               |                            |
| 1              | 8                             | 100                        |
| 9              | 8                             | 100                        |
| 13             | 8                             | 100                        |
| 14             | 8                             | 100                        |
| 10             |                               |                            |
| 22             | 8                             | 100                        |
| 24             | 8                             | 100                        |
| 29             | 8                             | 100                        |
| 95             | 8                             | 100                        |
| 97             | 8                             | 100                        |
| 15             |                               |                            |
| Vergleich      |                               |                            |
| A-1            | 40                            | 65                         |
| B-1            | 40                            | 55                         |

Anmerkung:

- 1) Die Verbindungs-Nummern sind die gleichen, wie sie im Vorstehenden angegeben sind.
- 2) Die Vergleichs-Verbindungen A-1 und B-1 sind die entsprechenden, oben beschriebenen Verbindungen mit den nachstehenden Formeln:



30



Außer den in Beispiel 17 beispielhaft genannten Verbindungen zeigten beispielsweise die Verbindungen Nr. 48, 49, 50, 51, 55, 96 und 98 ebenfalls ausgezeichnete insektizide Wirkungen in dem gleichen Test wie in Beispiel 17.

#### Beispiel 18 (Biologischer Test)

##### 10 Test mit Laternenträgern

##### Test-Verfahren:

Eine wie in Beispiel 17 hergestellte wäßrige Verdünnung mit vorher festgelegter Konzentration der aktiven Verbindung wurde auf etwa 10 cm hohe Reispflanzen, die in Töpfen mit einem Durchmesser von 12 cm gezogen wurden, in einer Menge von 10 ml pro Topf aufgesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über die Reispflanzen wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt. 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von *Nilaparvata lugens* Stal. eines Stammes, der Resistenz gegen Organophosphor-Mittel zeigte, wurden unter dem Drahtkorb ausgesetzt. Die Töpfe wurden in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, und 2 Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt. Das Vernichtungsverhältnis wurde danach berechnet.

In gleicher Weise wurde das Vernichtungsverhältnis an *Sogatella furcifera* Horvath und Organophosphor-resistenten *Laodelphax striatella* Fallen berechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

|       | Verbin-<br>dung Nr. | Wirkstoff-<br>Konzentration<br>(ppm) | Vernichtungs-<br>verhältnis (%) |                    |                   |
|-------|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------|-------------------|
|       |                     |                                      | N. lugens                       | L. stria<br>tellus | S. fur-<br>cifera |
| 5     | 1                   | 40                                   | 100                             | 100                | 100               |
|       | 7                   | 40                                   | 100                             | 100                | 100               |
| 10    | 9                   | 40                                   | 100                             | 100                | 100               |
|       | 13                  | 40                                   | 100                             | 100                | 100               |
|       | 14                  | 40                                   | 100                             | 100                | 100               |
|       | 29                  | 40                                   | 100                             | 100                | 100               |
|       | 50                  | 40                                   | 100                             | 100                | 100               |
|       | 95                  | 40                                   | 100                             | 100                | 100               |
| 15    | 97                  | 40                                   | 100                             | 100                | 100               |
| <hr/> |                     |                                      |                                 |                    |                   |
|       | Vergleich           |                                      |                                 |                    |                   |
|       | A-1                 | 40                                   | 50                              | 40                 | 40                |
| 20    | B-1                 | 40                                   | 30                              | 30                 | 30                |

Anmerkung:

- 1) Die Verbindungs-Nummern sind die gleichen, wie sie im Vorstehenden angegeben sind.
- 25 2) Die Vergleichs-Verbindungen A-1 und B-1 sind die gleichen, wie sie in der Fußnote zu Tabelle 5 bezeichnet sind.

Beispiel 19 (Biologischer Test)

Test mit gegen Organophosphor-Chemikalien und Carbamat-Chemikalien resistenten Myzodes persicae (grünen Pfirsichblattläusen):

5

Test-Verfahren:

Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse, die Resistenz gegen Organophosphor-Chemikalien und Carbamat-Chemikalien zeigten, wurden auf Setzlingen von Eierfrüchten  
10 (schwarzen länglichen Auberginen) von etwa 20 cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen mit einem Durchmesser von 15 cm gezogen worden waren (etwa 200 Blattläuse pro Setzling). Einen Tag nach dem Aussetzen wurde  
15 eine wie in Beispiel 17 hergestellte wässrige Verdünnung jeder der aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten Konzentration in genügender Menge mit Hilfe einer Spritzpistole auf die Pflanzen aufgesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe in einem Gewächshaus bei 28°C stehen gelassen. 24 Stunden nach dem Sprühen wurde  
20 das Vernichtungsverhältnis berechnet. Für jede Verbindung wurde der Test als Doppelbestimmung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.



Tab lle 7

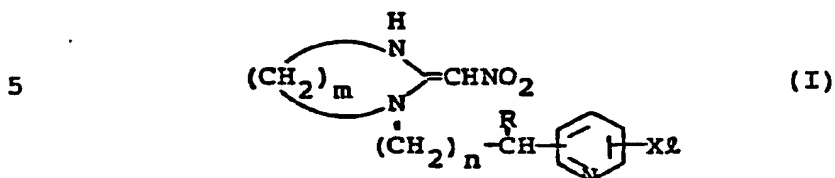
|    | Verbindung Nr.   | Wirkstoff-<br>Konzentration (ppm) | Vernichtungs-<br>verhältnis (%) |
|----|------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 5  | 1                | 200                               | 100                             |
|    | 9                | 200                               | 100                             |
|    | 13               | 200                               | 100                             |
|    | 14               | 200                               | 100                             |
| 10 | 25               | 200                               | 100                             |
|    | 30               | 200                               | 100                             |
|    | 95               | 200                               | 100                             |
|    | 97               | 200                               | 100                             |
| 15 | Vergleich        |                                   |                                 |
|    | A-1              | 1000                              | 80                              |
|    |                  | 200                               | 30                              |
|    | B-1              | 1000                              | 60                              |
|    |                  | 200                               | 10                              |
| 20 | Estox            | 1000                              | 100                             |
|    | (Handelsprodukt) | 200                               | 20                              |

Anmerkung:

- 25 1) Die Verbindungs-Nummern und die Vergleichs-Verbindungen A-1 und B-1 sind die gleichen, wie sie im Vorstehenden angegeben sind.
- 2) Estox: S-2-Ethylsulfinyl-1-methylethyldimethylphosphorothiolat (45 % emulgierbares Konzentrat).

P a t e n t a n s p r ü c h e

## 1. Nitromethylen-Derivat der allgemeinen Formel



10 in der

R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedrigere Alkyl-Gruppe bezeichnet,

X ein Halogen-Atom, eine niedrigere Alkyl-Gruppe, eine niedrigere Alkoxy-Gruppe, eine niedrigere Alkylthio-Gruppe, eine niedrigere Alkylsulfinyl-Gruppe, eine niedrigere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedrigere Alkenyl-Gruppe, eine niedrigere Alkynyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aralkyl-Gruppe bezeichnet,

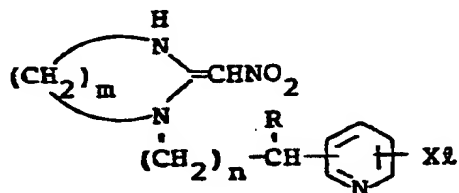
l für 1, 2, 3 oder 4 steht,

m für 2, 3 oder 4 steht und

25 n für 0, 1, 2 oder 3 steht, oder Salz desselben.

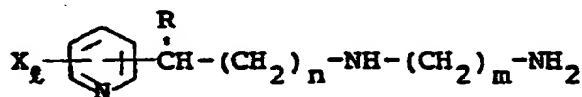
2. Nitromethylen-Derivat oder Salz desselben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $m$  2 oder 3 ist.
3. Verfahren zur Herstellung eines Nitromethylen-Derivats
- 5 der allgemeinen Formel

10



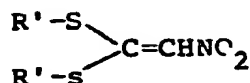
in der

- 15 R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet,
- X ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe, eine niedere Alkylsulfinyl-Gruppe, eine
- 20 niedere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedere Alkenyl-Gruppe, eine niedere Alkinyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aralkyl-Gruppe bezeichnet,
- $l$  für 1, 2, 3 oder 4 steht,
- $m$  für 2, 3 oder 4 steht und
- $n$  für 0, 1, 2 oder 3 steht,
- oder eines Salzes desselben, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel



in der R, X, *l*, m und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

5

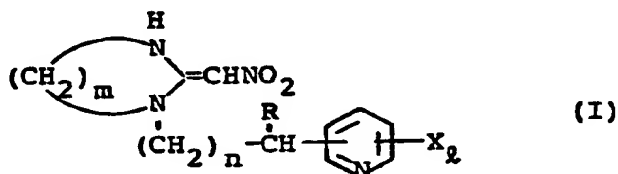


in der jedes R' eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe bezeichnet oder die beiden R'-Gruppen zusammen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und mit den ihnen benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können, umgesetzt wird.

15

4. Insektizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Nitromethylen-Derivat der Formel:

20



25

in der

R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet,

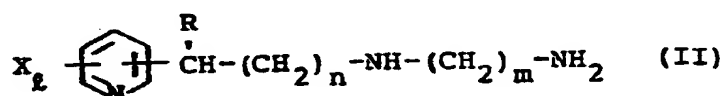
X ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe, eine niedere Alkylsulfinyl-Gruppe, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedere Alkenyl-Gruppe, eine niedere Alkinyl-Gruppe, eine Aryl-

Gruppe, ein Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aralkyl-Gruppe bezeichnet,

$\ell$  für 1, 2, 3 oder 4 steht,  
 $m$  für 2, 3 oder 4 steht und  
 $n$  für 0, 1, 2 oder 3 steht,  
 oder Salz desselben.

10

5. Verbindung der allgemeinen Formel (II)

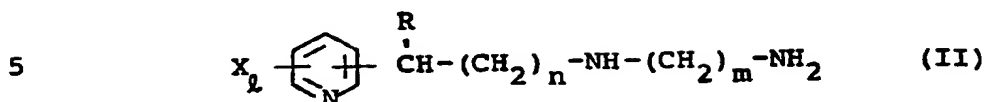


15

in der

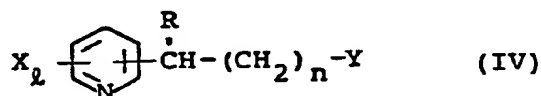
R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet,  
 20 X ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe, eine niedere Alkylsulfinyl-Gruppe, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedere Alkenyl-Gruppe, eine niedere Alkinyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine Aralkyl-Gruppe bezeichnet,  
 25  $\ell$  für 1, 2, 3 oder 4 steht,  
 $m$  für 2, 3 oder 4 steht und  
 30  $n$  für 0, 1, 2 oder 3 steht.

6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)



in der

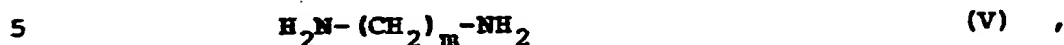
- 10 R ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe bezeichnet,  
 X ein Halogen-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe, eine niedere Alkoxy-Gruppe, eine niedere Alkylthio-Gruppe, eine niedere Alkylsulfinyl-Gruppe, eine niedere Alkylsulfonyl-Gruppe, eine niedere Alkenyl-Gruppe, eine niedere Alkynyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, eine Arylthio-Gruppe, die gegebenenfalls durch ein Halogen-Atom substituiert sein kann, oder eine  
 15 Aralkyl-Gruppe bezeichnet,  
 l für 1, 2, 3 oder 4 steht,  
 m für 2, 3 oder 4 steht und  
 n für 0, 1, 2 oder 3 steht,  
 dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV)  
 25



30

in der R, X, l und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben und Y ein Halogen-Atom oder die

Gruppe  $-\text{OSO}_2\text{R}''$  bezeichnet, in der  $\text{R}''$  für eine niedere Alkyl- oder eine Aryl-Gruppe steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (V)



in der m die im Vorstehenden angegebene Bedeutung hat, umgesetzt wird.

7. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitromethylen-Derivate der Formel (I) auf Insekten oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
8. Verwendung von Nitromethylen-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten.
9. Verfahren zur Herstellung von insektiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitromethylen-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0163855

EP 85 10 4254

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |   |  |
|--|---|---|--|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)                        |
| A  | US-A-3 971 774 (TIEMAN)   |   | C 07 D 401/06<br>C 07 D 213/61<br>C 07 D 213/38<br>C 07 D 213/70 |
| A  | GB-A-2 014 147 (SHELL)  |   | A 01 N 43/50<br>A 01 N 43/54<br>A 01 N 43/48                     |
| A  | US-A-4 002 765 (TIEMAN)   |   |  |
| A  | US-A-3 252 860 (MULL-BARRETT)   |   |  |
| A  | FR-A-1 511 398 (TAKEDA)   |   |  |
| A  | EP-A-O 099 685 (UPJOHN)   |   |  |
|  |   |   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)                           |
|  |   |   | C 07 D 401/00<br>C 07 D 213/00<br>A 01 N 43/00                   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.   |   |   |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG  |   | Abschlußdatum der Recherche<br>10-07-1985 | Prüfer<br>DE BUYSER I.A.F.                                       |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |   |  |